



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Síntese de óxidos de Fe, Co e Zn suportados em SBA-15  
utilizando cinza da casca de arroz como precursor de silício  
para promover a oxidação catalítica do tolueno**

**Renan Floriani Bertoldi**

Florianópolis  
Junho/2018

**Renan Floriani Bertoldi**

**Síntese de óxidos de Fe, Co e Zn suportados em SBA-15  
utilizando cinza da casca de arroz como precursor de silício  
para promover a oxidação catalítica do tolueno**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio II (QMC 5512)

---

**Luiz F. D. Probst**

---

**Heitor A. G. Bazani**

Florianópolis  
Junho/2018

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus pais pela oportunidade de estudar na UFSC.

Aos meus irmãos, especialmente o Rafael pela companhia em Florianópolis durante esses anos.

A UFSC e ao departamento de química por tudo o que foi disponibilizado a mim

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz F. D. Probst, pela orientação e oportunidade no LABOCATHe.

Ao meu co-orientador Heitor A. G. Bazani, pela orientação e amizade.

Ao Prof. Dr. Carlos E. M. de Campos pelas análises de difração de raios X no LXRD-UFSC.

A Dra. Lizandra C. Bretanha pelas análises de GC-MS

Ao meu amigo Cleiton da Silva por se disponibilizar a fazer a análise de RMN.

Ao INCT-Catálise pela disponibilização dos equipamentos para as análises.

Aos meus amigos, tantos os de Florianópolis quanto os de Timbó, por tudo.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>IINTRODUÇÃO .....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>7</b>
2.1	Compostos orgânicos voláteis (VOCs) .....	7
2.2	SBA-15 e o Uso de Material Renovável .....	8
2.3	Catálise .....	10
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>14</b>
3.1	Objetivos Gerais.....	14
3.2	Objetivos específicos .....	14
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>15</b>
4.1	Materiais .....	15
4.2	Segurança e descarte de resíduos .....	15
4.3	Métodos .....	16
4.3.1	Síntese da SBA-15 .....	16
4.3.2	Impregnação do metal na SBA-15 .....	17
4.3.3	Reações de oxidação catalítica do tolueno .....	19
4.4	Caracterizações.....	20
4.4.1	Difração de raio-X (XRD) .....	20
4.4.2	Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	20
4.4.4	Cromatografia gasosa com detector de chama (GC-FID) .....	20
4.4.5	Cromatografia gasosa com massas acoplado (GC-MS).....	21
4.4.6	Fluorescência de raio-X (FRX).....	21
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>21</b>
5.1	Caracterizações.....	21
5.1.1	Caracterizações da CA, CCA e SBA-15.....	21
5.1.2	Catalisadores suportados .....	25
5.2	Teste catalíticos .....	32
5.2.1	Análises de cromatografia gasosa do condensado .....	34
<b>6</b>	<b>CONLCLUSÃO .....</b>	<b>37</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>38</b>
<b>8</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>40</b>
	Anexo I - Padrão de XRD do Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	40
	Anexo II - Padrão de XRD do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Hematita .....	41

<b>Anexo II – Padrão de XRD do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Magnetita.....</b>	<b>41</b>
<b>Anexo IV. Padrão de XRD do ZnO - Wurtzita .....</b>	<b>42</b>
<b>9. APÊNDICES .....</b>	<b>42</b>
<b>Apêndice I – Cromatograma completo do condensado da reação Fe/SBA-15 na reação a 500°C .....</b>	<b>42</b>
<b>Apêndice II - Cromatograma do condensado da reação Fe/SBA-15 na reação a 500°C desconsiderando impurezas provenientes do tolueno. ....</b>	<b>43</b>
<b>Apêndice III – Gráficos de dessorção a temperatura programada (TPD).....</b>	<b>44</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estruturas dos BTEX.....	<b>8</b>
<b>Figura 2.</b> Representação da estrutura da SBA-15, adaptado da literatura. <sup>(8)</sup> .....	<b>9</b>
<b>Figura 3.</b> Estrutura do copolímero Pluronic P-123 .....	<b>9</b>
<b>Figura 4.</b> Representação do mecanismo de MvK <sup>(25)</sup> .....	<b>12</b>
<b>Figura 5.</b> Estruturas do aldeído benzoico e ácido benzoico .....	<b>13</b>
<b>Figura 6.</b> Estruturas do o-metil-difenilmetano e da benzofenona .....	<b>13</b>
<b>Figura 7.</b> Estrutura do p-cresol .....	<b>14</b>
<b>Figura 8.</b> Fluxograma da síntese da SBA-15 .....	<b>17</b>
<b>Figura 9.</b> Unidade catalítica para a oxidação do tolueno. ....	<b>19</b>
<b>Figura 10.</b> Difratoograma da cinza da casca de arroz após calcinação de 600°C, 700°C e 800°C.....	<b>23</b>
<b>Figura 11.</b> Perfis de histerese, adaptados da literatura <sup>(34)</sup> . ....	<b>24</b>
<b>Figura 12.</b> Isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> da SBA-15 sintetizada com precursor de Si CCA .....	<b>25</b>
<b>Figura 13.</b> Difratoograma de baixo ângulo da SBA-15 e M/SBA-15.....	<b>25</b>
<b>Figura 14.</b> Isotermas de fisissorção de N <sub>2</sub> do Fe, Zn e Co/SBA-15 .....	<b>27</b>
<b>Figura 15.</b> Difratoograma de alto ângulo do Co/SBA-15 .....	<b>28</b>
<b>Figura 16.</b> Difratoograma de alto ângulo do Fe/SBA-15 pré e pós reação de oxidação catalítica do tolueno a 500°C .....	<b>29</b>
<b>Figura 17.</b> Difratoograma de alto ângulo da Zn/SBA-15 pré e pós reação .....	<b>30</b>
<b>Figura 18.</b> Estruturas dos principais sub-produtos.....	<b>37</b>
<b>Figura 19.</b> Compostos derivados de acoplamentos oxidativos .....	<b>37</b>

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1.</b> Oxidação total do tolueno.....	<b>11</b>
<b>Equação 2.</b> Cálculo de conversão do tolueno.....	<b>32</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Parâmetros utilizados nas impregnações dos catalisadores. ....	18
<b>Tabela 2.</b> Análise de fluorescência de raios-X da casca de arroz (CA) e cinza da casca de arroz (CCA).....	22
<b>Tabela 3.</b> Propriedades texturais do suporte.....	23
<b>Tabela 4.</b> Propriedades texturais dos catalisadores.....	26
<b>Tabela 5.</b> Resultados da análise de dessorção de CO <sub>2</sub> por temperatura programada .....	31
<b>Tabela 6.</b> Resultados da análise de dessorção de NH <sub>3</sub> por temperatura programada .....	32
<b>Tabela 7.</b> Resultados dos testes catalíticos.....	33
<b>Tabela 8.</b> Dados obtidos da cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID).....	34
<b>Tabela 9.</b> Dados obtidos da cromatografia gasosa com espectrômetro de massas acoplado (GC-MS) para o condensado obtido da reação catalisada por Fe/SBA-15 a 500°C.....	36

## LISTA DE ABREVIATURAS

CA – Casca de Arroz
CCA – Cinza da Casca de Arroz
VOC – composto orgânico volátil
BTEX – Bezeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos
TPD – temperatura programada de dessorção
XRD- difração de raios X
XRF – fluorescência de raios X
GC – cromatografia gasosa
FID – detector por ionização em chama
MS – espectrômetro de massas
L-H – Langmuir-Hinshelwood
E-R – Eley-Rideal
MvK – Mars-van-Krevelen

## RESUMO

A utilização de substâncias renováveis e o reaproveitamento de resíduos é de grande interesse tanto de ponto de vista econômico quanto ambiental. Com a calcinação da casca de arroz obtém-se uma alternativa para substituição da fonte de silício comercial utilizado na síntese da SBA-15. A SBA-15 é um material mesoporoso que pode ser utilizado como suporte para catalisador, através da adição de óxidos metálicos, na qual, pode ser aplicado na oxidação catalítica de compostos orgânicos voláteis, por exemplo, o tolueno, sendo este tóxico e poluente. Os catalisadores de óxido de ferro, zinco ou cobalto suportados na SBA-15 foram caracterizados por fisissorção de N<sub>2</sub>, difração de raio-X, dessorção a temperatura programada de NH<sub>3</sub> e CO. Os testes catalíticos foram realizados em forno vertical com leito fixo, utilizando fluxo de ar de 20mL/min, com temperaturas de 400°C ou 500°C. Os subprodutos obtidos foram analisados por GC-FID e GC-MS.

Foi observado conversões na faixa de 40 a 61%, com melhor desempenho obtido pelo catalisador Fe/SBA-15 a 500°C. Todas reações apresentaram uma pequena quantidade de subproduto gerado, provenientes de oxidações parciais.

Palavras chave: SBA-15, oxidação catalítica, fontes renováveis, catálise heterogênea

## **1 Introdução**

Catalisadores são de uso frequente em indústrias químicas, devido ao seu impacto positivo nas reações, e, portanto, o desenvolvimento e/ou aprimoramento deste tipo de material é particularmente interessante.

No projeto sintetizou-se um catalisador heterogêneo utilizando materiais renováveis, contribuindo com a atenuação da escassez dos recursos. Com o uso da cinza da casca de arroz, proveniente da queima da casca de arroz, visa-se eliminar a necessidade de uma fonte comercial de silício e também reduzir os impactos ambientais causados pelo descarte incorreto deste tipo de resíduo. Esse suporte foi então impregnado com óxidos metálicos, para promover a oxidação catalítica do tolueno, como representante dos compostos orgânicos voláteis, substâncias com elevado potencial de prejuízo à natureza e saúde humana.

Com o projeto foram possíveis oportunidades de aprendizado de diversas técnicas de caracterização e de laboratório, além de aprofundamento do conhecimento teórico e prático na área da catálise heterogênea.

## **2 Revisão da literatura**

### **2.1 Compostos orgânicos voláteis (VOCs)**

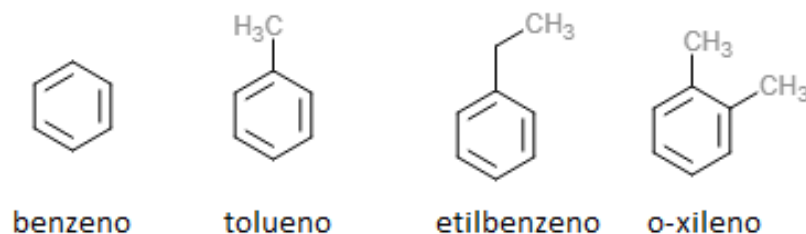
Compostos orgânicos voláteis, conhecido como VOCs (*volatile organic compounds*), abrangem uma vasta gama de grupos funcionais, como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e halogenados. Esses compostos contribuem para a formação do *smog* fotoquímico e reagem com radicais hidroxilas ( $\text{OH}\cdot$ ) para formar ozônio na troposfera<sup>(1)</sup>.

Os VOCs são emitidos tanto pela natureza quanto pelo homem. As emissões naturais costumam ser alcenos e compostos oxigenados, enquanto as emissões antropogênicas são derivados de combustíveis, aterros sanitários e indústrias.<sup>(2)</sup>

Uma importante subdivisão dos VOCs são os BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, ilustrados na Figura 01. Todos estes compostos pertencem à classe dos hidrocarbonetos aromáticos, e esta subdivisão foi estabelecida devido à notoriedade destes compostos e também pelo grande volume em que são utilizados e gerados. O benzeno, por exemplo, é carcinogênico e mutagênico. Já o tolueno,



apesar de ser menos tóxico, causa efeitos como sonolência e perda de função motora, e o xileno causa danos neurológicos.<sup>(1)</sup>



**Figura 1.** Estruturas dos BTEX.

Industrialmente três processos são frequentemente utilizados para a descontaminação de VOCs do ar: a digestão biológica, a oxidação térmica e a oxidação catalítica.<sup>(3)</sup> A digestão biológica consiste no processo em que o ar contaminado passa por um meio poroso repleto de micro-organismos que podem degradar os poluentes. O método é mais indicado para efluentes formados por um único composto. Devido à natureza biológica do processo, é necessário controlar a umidade e pH do meio<sup>(4)</sup>.

A oxidação térmica consiste na combustão desses compostos a temperaturas de 700°C a até acima de 1000°C. O uso de temperaturas tão altas propicia a formação de  $\text{NO}_x$ , gerando um resíduo potencialmente ainda mais perigoso que o anterior<sup>(3)</sup>

Com uso de catalisadores é possível realizar essas reações de oxidação a temperaturas mais brandas, geralmente entre 300 e 500°C, gerando uma grande economia energética e diminuindo o risco de formação de  $\text{NO}_x$ <sup>(4)</sup>. Para tais fins são frequentemente utilizados catalisadores suportados. Os suportes comumente utilizados são titânia ( $\text{TiO}_2$ ), zeólitas/aluminosilicatos e sílica ( $\text{SiO}_2$ )<sup>(5)</sup>.

## 2.2 SBA-15 e o Uso de Material Renovável

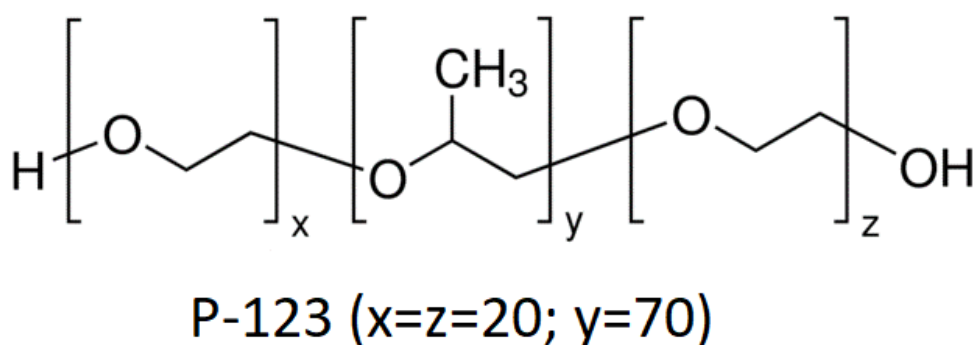
Peneiras moleculares mesoporosas de sílica foram inicialmente desenvolvidas por pesquisadores da Mobil Corporation, utilizando cristais líquidos como agente direcionador de estrutura, um *template*, para controle da morfologia. Esses materiais foram denominados família M41S, e dentre eles, destaca-se a MCM-41, que apresenta estrutura hexagonal uniforme<sup>(6)</sup>.

Em 1998 Zhao *et al.* desenvolveram a *Santa Barbara Amorphous* (SBA-15) (Figura 2), utilizando copolímeros tribloco anfifílicos como agente direcionador. A SBA-15, assim como a MCM-41, possui estrutura hexagonal uniforme, porém, possui parede mais espessa, concedendo uma maior estabilidade térmica, além de apresentar poros com maior diâmetro e a capacidade de serem ajustados durante o processo de síntese <sup>(7)</sup>.



**Figura 2.** Representação da estrutura da SBA-15, adaptado da literatura. <sup>(8)</sup>.

A SBA-15 é sintetizada utilizando uma fonte de silício, um agente mineralizante (ácido clorídrico) e um agente direcionador de estrutura, o Pluronic P-123 (P-123). Este composto é um copolímero tribloco anfifílico não-iônico, sendo suas extremidades de poli(óxido de etileno) e o seu centro de poli(óxido de propileno), na seguinte sequência (PEO)<sub>20</sub>-(PPO)<sub>70</sub>-(PEO)<sub>20</sub>, como visto na Figura 3.



**Figura 3.** Estrutura do copolímero Pluronic P-123

Ao ser dissolvido em meio fortemente ácido (pH ~1,6), agrega-se na forma de micelas. Sobre essas micelas é adicionado a fonte de silício, que tradicionalmente são de origem comercial, como tetraortosilano (TEOS), tetrametosilano (TMOS) ou tetrapropoxisilano (TPOS).

Nos últimos dez anos pesquisas foram desenvolvidas sobre o uso de biomassa como substituto para as fontes comerciais de silício<sup>(9)</sup>, utilizando materiais como a cinza do bagaço da cana de açúcar<sup>(10)</sup> e também a cinza da casca de arroz<sup>(11)</sup>.

Segundo a CONAB, no levantamento de Junho para a safra de 2018 a produção de arroz brasileira foi estimada ca. de 11.700 milhões de toneladas, sendo os maiores produtores os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Tocantins. A região sul é responsável por produzir aproximadamente 81% do total do país, e somente o estado de Santa Catarina produz acima de 1.100 milhões toneladas do grão<sup>(12)</sup>. Após o processamento dos grãos é gerado o resíduo casca de arroz (CA), que pode ser utilizada na queima em caldeiras como fonte de energia. Após a queima, é gerado a cinza da casca de arroz (CCA), um resíduo com elevado teor de SiO<sub>2</sub>, apresentando valores superiores a 88% em porcentagem mássica, de acordo com a literatura<sup>(11,13)</sup>. Com o tratamento adequado, essa sílica pode ser extraída via lixiviação alcalina e utilizada como fonte renovável de silício para a síntese de SBA-15<sup>(11,14)</sup>.

A SBA-15 é considerada um material mesoporoso de acordo com a IUPAC<sup>(15)</sup>, pois apresenta poros com diâmetro entre 2 e 50 nanômetros, possuindo também grande estabilidade térmica, alta área específica, elevado volume de poros e grande versatilidade. A versatilidade é proveniente da neutralidade do material puro, sendo possível realizar diversas modificações e funcionalizações, que podem ser divididas em quatro grandes classes: 1) adição de grupos sulfônico, imidazol e aminas; 2) imobilização de enzimas; 3) suporte para metais; 4) incorporação de metais na estrutura<sup>(16)</sup>. Através dessa funcionalização da estrutura, é possível usos como carreamento de fármacos<sup>(17)</sup>, adsorção<sup>(18)</sup>, *template*<sup>(19)</sup> e catálise em geral<sup>(20-21)</sup>.

## 2.3 Catálise

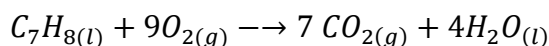
A catálise é a ciência e a tecnologia de influenciar as taxas de reações químicas através do uso de catalisadores. O catalisador, como definido pela IUPAC, é uma substância que aumenta a taxa de reação sem modificar a variação de energia de Gibbs padrão e sendo regenerado no fim do processo. A catálise apresenta duas grandes classes: a homogênea, na qual os reagentes e o catalisador estão presentes

na mesma fase (estado), ou heterogênea, na qual os reagentes estão em fase diferente do catalisador, sendo o catalisador geralmente em estado sólido<sup>(22)</sup>.

Para a catálise heterogênea a atividade do catalisador está intimamente ligada a sua estrutura e portanto com a sua síntese, que geralmente envolve sucessivas etapas. Por exemplo, metais e óxidos metálicos suportados são preparados por etapas de impregnação, secagem, calcinação e ativação<sup>(23)</sup>.

O modo de adição do metal no catalisador pode alterar as propriedades finais do material, por exemplo, métodos pós-síntese como impregnação por excesso de solução de sal conferem grande dispersão do metal, porém com grandes chances de alteração da superfície, levando a diminuição da área específica<sup>(23)</sup>. Métodos *in-situ* com adição de sal do metal desejado durante a síntese oferecem uma alternativa à impregnação, com menor bloqueio de poros, porém, geralmente com menor dispersão final<sup>(24)</sup>, devido à distribuição do sal na superfície.

A oxidação de hidrocarbonetos é um processo espontâneo de ponto de vista termodinâmico, porém o processo apresenta uma alta energia de ativação. O uso de catalisadores metálicos facilita a reação<sup>(25)</sup>. A oxidação total do tolueno está descrita na Equação 1.



**Equação 1.** Oxidação total do tolueno.

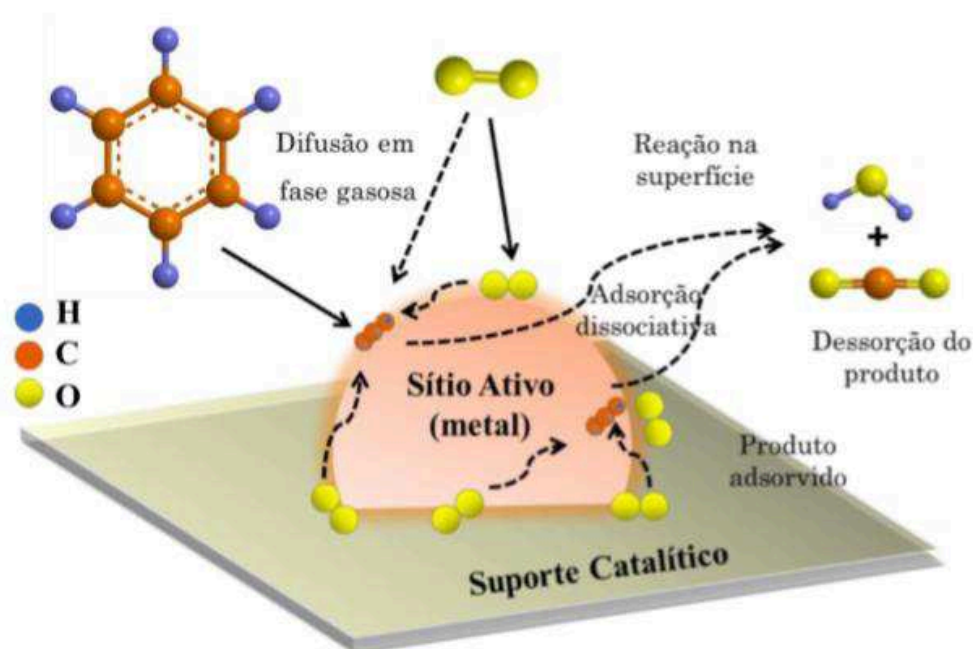
A oxidação catalítica frequentemente é realizada com catalisadores de metais nobres suportados, como Pd, Au e Ir. Os metais nobres, porém, possuem elevado custo, então buscam-se alternativas economicamente viáveis, como os óxidos metálicos<sup>(26)</sup>.

Comumente são utilizados metais com mais de um estado de valência, como manganês, cobalto e cobre, o que aumentaria a capacidade do óxido de facilmente se oxidar e reduzir sucessivamente e aumentando a capacidade de armazenar oxigênio, característica importantes para reações de oxidação<sup>(27)</sup>.

Para fazer o “design” de um catalisador é importante entender como ele deve interagir com o substrato. Alguns dos mecanismos cinéticos das reações catalíticas heterogêneas são de modo resumido: Langmuir-Hinshelwood (L-H), onde duas

moléculas adsorvidas reagem sobre a superfície, Eley-Rideal (E-R) em que uma molécula adsorvida reage com uma não-adsorvida e Mars-van-Krevelen (MvK), em que há participação de moléculas do retículo cristalino do sólido na reação.

É relatado que a oxidação de hidrocarbonetos por óxidos de metais de transição ocorre pelo principalmente pelo mecanismo de MvK. Esse mecanismo pode ser acompanhado/paralelo ao mecanismo de L-H para a mesma reação. Variações de temperatura, pressão parcial de  $O_2$  e quantidade de vacâncias de oxigênio no catalisador influenciam a reação para um mecanismo ou para outro<sup>(28)</sup>.

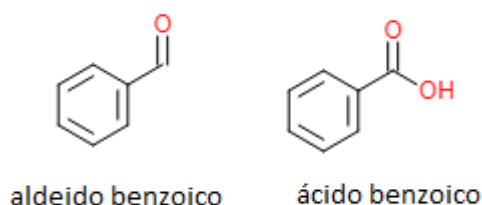


**Figura 4.** Representação do mecanismo de MvK<sup>(25)</sup>

Como pode ser observado na Figura 4, em que o hidrocarboneto está representado pelo benzeno, ocorrem inicialmente etapas de adsorção dos reagentes, seguidos de difusão sob a superfície do sítio ativo, para então ocorrer a reação e dessorção do produto. O grande diferencial do mecanismo de MvK para o de L-H é que a reação ocorre não apenas com oxigênios provenientes do ar, mas também com oxigênios provindos do retículo cristalino do catalisado. As vacâncias deixadas pelo consumo do oxigênio do retículo cristalino podem ser novamente preenchidas por oxigênios provenientes do ar.

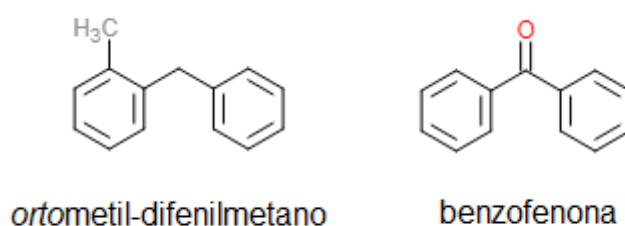
Utilizando óxidos metálicos foram identificados três caminhos possíveis para a oxidação do tolueno<sup>(29)</sup>.

1: A oxidação inicia no grupo metílico, levando a consecutivas oxidações laterais, passando por compostos como aldeído benzoico e ácido benzoico, conforme ilustra a Figura 5, até chegar ao gás carbônico. Esse é suposto como caminho mais energeticamente favorável, sendo responsável pela maioria das reações.



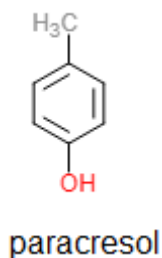
**Figura 5.** Estruturas do aldeído benzoico e ácido benzoico

2: A oxidação também inicia no grupo metílico, porém, é seguido por acoplamento oxidativo, gerando um *para* ou *ortometil*-difenilmetano, que é subsequentemente oxidado sucessivamente, em compostos como a benzofenona. As estruturas estão representadas na Figura 6.



**Figura 6.** Estruturas do o-metil-difenilmetano e da benzofenona

3: Com ataque no anel, gerando inicialmente cresol (Figura 7). A oxidação no anel é desfavorável energeticamente comparado à metila, portanto essa rota é a menos ativa das três identificadas.



**Figura 7.** Estrutura do *p*-cresol

De acordo com a literatura, o aumento de pressão de oxigênio e temperatura da reação pode favorecer a oxidação total do substrato<sup>(30)</sup>, diminuindo a quantidade de sub-produtos presentes ao final da reação.

### **3 Objetivos**

#### **3.1 Objetivos Gerais**

- Sintetizar SBA-15 a partir do resíduo agroindustrial CCA e impregnar a SBA-15 obtida com óxidos de ferro, óxido de zinco e óxidos de cobalto;
- Realizar a reação a oxidação catalítica do tolueno, com os catalisadores previamente sintetizados.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Quantificar o teor de SiO<sub>2</sub> presente na casca de arroz e na cinza da casca de arroz, via Fluorescência de raios-X (XRF), para determinar se o material é um bom candidato à substituição das fontes comerciais.
- Verificar a cristalinidade do dióxido de silício, via difração de raios-X (XRD), para determinar se o SiO<sub>2</sub> presente pode ser extraído via lixiviação alcalina.
- Com análises texturais, via fisissorção de N<sub>2</sub>, determinar a morfologia dos poros da SBA-15 e M/SBA-15 e avaliar parâmetros como área específica, diâmetro de poros e volume de poros e compara-los com materiais apresentados na literatura.
- Determinar se a estrutura ordenada da SBA-15 foi obtida, via DRX de baixo ângulo e se ela foi mantida após a adição dos sítios ativos.
- Determinar a força dos sítios ácidos e básicos presentes nos catalisadores, via análise de dessorção a temperatura programada (TPD) de NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>.

- Determinar as conversões de tolueno via oxidação catalítica de todos os catalisadores e relacionar os resultados com as propriedades texturais.
- Identificar subprodutos líquidos obtidos na reação via cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID) e cromatografia gasosa com massas acoplado (GC-MS)

## **4 Material e métodos**

### **4.1 Materiais**

Para a síntese da SBA-15, utilizou-se ácido clorídrico P.A. (HCl, Dinâmica), hidróxido de sódio micropérolas (NaOH, Neon), Pluronic P-123 (Aldrich) e casca de arroz fornecida pela Ligeyrinho Alimentos LTDA, localizada no município de Paulo Lopes, SC.

Para a impregnação da SBA-15, utilizou-se nitrato de ferro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , P.A. Vetec), nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , P.A. Vetec), cloreto de zinco anidro ( $\text{ZnCl}_2$ , P.A. Vetec), metanol P.A. ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , P.A. Biotec), ácido clorídrico P.A. (HCl, Dinâmica).

Para os testes catalíticos, utilizou-se tolueno P.A. ( $\text{C}_7\text{H}_8$ , Grupo Química)

### **4.2 Segurança e descarte de resíduos**

Durante o projeto estiveram disponíveis jaleco, luvas e óculos de proteção como EPIs para uso laboratorial e capelas com sistema de exaustão e proteção visual.

Os sais metálicos utilizados ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ZnCl}_2$ ) causam irritações em contato com a pele, sendo recomendável o uso de luvas. O metanol é tóxico, volátil e inflamável, sendo manuseado estritamente na capela. O tolueno é volátil, sendo também manuseado na capela.

O hidróxido de sódio causa irritações, é corrosivo e sua dissolução é consideravelmente exotérmica.

O ácido clorídrico P.A. é corrosivo e o seu vapor é sufocante, sendo o seu uso restrito à capela.

O preparo da SBA-15 gera uma solução aquosa com pH fortemente ácidos, essa solução é armazenada e posteriormente neutralizada com  $\text{CaCO}_3$  ou NaOH até pH neutro.



Resíduos orgânicos foram armazenados em recipiente adequado e posteriormente enviados para descarte pela empresa responsável.

### 4.3 Métodos

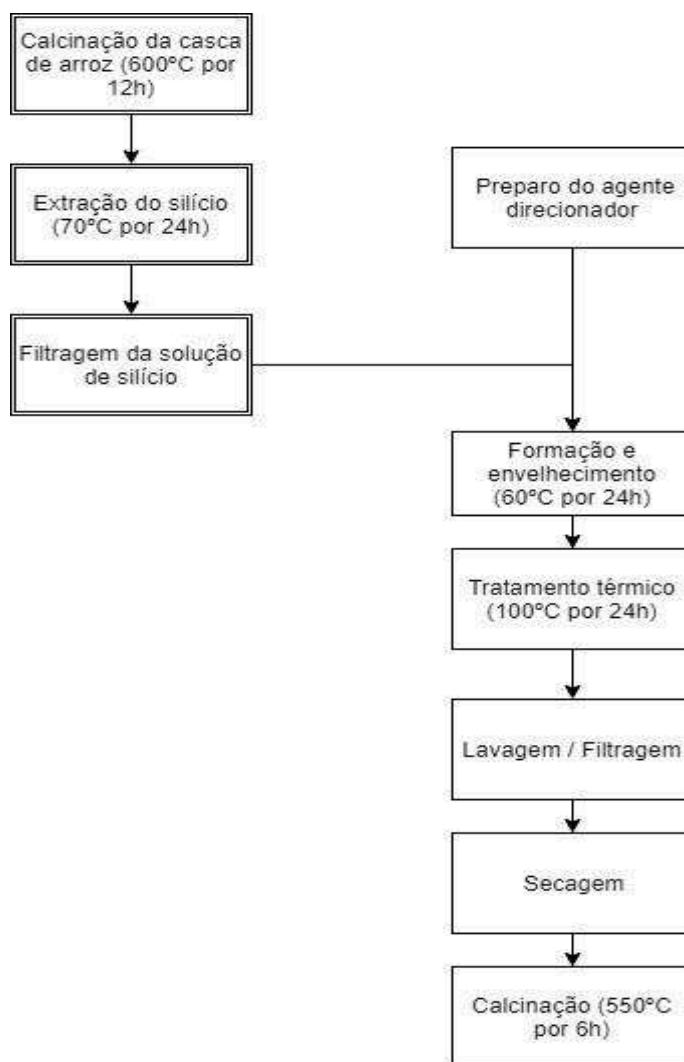
A seguir são descritos os processos de síntese, o reator, as reações e as caracterizações.

#### 4.3.1 Síntese da SBA-15

O processo de síntese da SBA-15 foi realizado via sol-gel, de acordo com a literatura, com adaptações<sup>(7,11)</sup>. O método de extração de silício da casca de arroz foi realizado por lixiviação alcalina. Primeiramente, a casca de arroz foi calcinada em forno tipo mufla, a uma taxa de  $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ , até  $600^{\circ}\text{C}$ . Após este processo, transferiu-se a cinza calcinada para um balão de fundo redondo e adicionou-se hidróxido de sódio e água, mantendo a proporção de  $\text{CCA}:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O}$  (massa:massa) igual à 4:3:40 e agitou-se, por 24 horas à  $70^{\circ}\text{C}$  em refluxo. Após este período, filtrou-se o conteúdo do balão em papel filtro comum (solução I).

Paralelamente, preparou-se uma solução do agente direcionador da estrutura. Duas gramas (2g) do agente direcionador P-123 foram misturados com 60g de uma solução a  $2\text{mol}.\text{L}^{-1}$  de ácido clorídrico e 15mL de água destilada, e mantidos sob agitação magnética por aproximadamente 45 minutos, até a obtenção de uma solução incolor e translúcida (Solução II).

Posteriormente, verteu-se a Solução I na Solução II e manteve-se a mistura resultante sob agitação e aquecimento a  $60^{\circ}\text{C}$  durante 24h. Este processo é denominado envelhecimento. Em seguida, transferiu-se a mistura para frascos de vidro resistentes à pressão para serem armazenados em forno tipo estufa, à  $100^{\circ}\text{C}$  por 24h, para a etapa denominada de tratamento térmico. Em seguida, lavou-se com água deionizada e filtrou-se à vácuo. Para remoção do agente direcionador, submeteu-se o material à calcinação, à temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$  por 6h com taxa de aquecimento de  $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ . O processo está ilustrado no fluxograma na Figura 8.



**Figura 8.** Fluxograma da síntese da SBA-15

#### 4.3.2 Impregnação do metal na SBA-15

O método empregado para adição de metal na estrutura da SBA-15 foi de impregnação úmida. A relação da quantidade de metal/suporte foi de 20% (m/m) para todos os metais propostos no trabalho. As amostras foram submetidas à agitação, aquecimento, secagem e posterior calcinação. A metodologia para cada catalisador está descrito a seguir.

##### 4.3.2.1 Impregnação do ferro na SBA-15 (Fe/SBA-15)

Dissolveu-se 1,8226g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  em 5mL de metanol em um béquer. A solução foi então vertida para outro béquer contendo 1,0043g de SBA-15. Essa suspensão foi então agitada por uma hora a temperatura ambiente e em seguida agitada mais uma hora sob aquecimento. Quando não é mais possível visualizar o

solvente, a mistura é seca na estufa por 24h. Após esse período o material é calcinado a 500°C com aquecimento de 1°C.min<sup>-1</sup> por 5 horas.<sup>(31)</sup>

#### 4.3.2.2 Impregnação do zinco na SBA-15 (Zn/SBA-15)

Dissolveu-se 0,5229g de ZnCl<sub>2</sub> em 10mL de água deionizada acidificada com 3 gotas de HCl 2M em um béquer. A solução foi então vertida para outro béquer contendo 1,0034g de SBA-15. Agitou-se a solução obtida por uma 1h à temperatura ambiente e em seguida agitada mais 1h sob aquecimento. Quando não é mais possível visualizar o solvente a mistura é seca na estufa por 24h, para evaporar possíveis restos de solvente ainda presentes. Após esse período o material foi submetido à calcinação a 550°C com taxa de aquecimento de 1°C.min<sup>-1</sup> por 5h<sup>(32)</sup>.

#### 4.3.2.3 Impregnação do cobalto na SBA-15 (Co/SBA-15)

Dissolveu-se 1,3518g de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O em 5mL de água deionizada em um béquer. A solução foi então vertida para outro béquer contendo 1,3518g de SBA-15. Essa nova solução foi então agitada por uma hora a temperatura ambiente e em seguida agitada mais uma hora sob aquecimento. Quando não é mais possível visualizar o solvente a mistura é seca na estufa por 24h. Após esse período o material é calcinado a 400°C com aquecimento de 1°C.min<sup>-1</sup> por 4h<sup>(33)</sup>. A Tabela 01 sumariza os processos de impregnação.

**Tabela 1.** Parâmetros utilizados nas impregnações dos catalisadores.

Sal precursor	Solvente utilizado p/ impregnação úmida	Temperatura Calcinação (°C)	Nomenclatura utilizada (M/SBA-15)
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Metanol	500	Fe/SBA-15
ZnCl <sub>2</sub>	Água em pH ácido	550	Zn/SBA-15
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Água deionizada	400	Co/SBA-15

#### 4.3.3 Reações de oxidação catalítica do tolueno

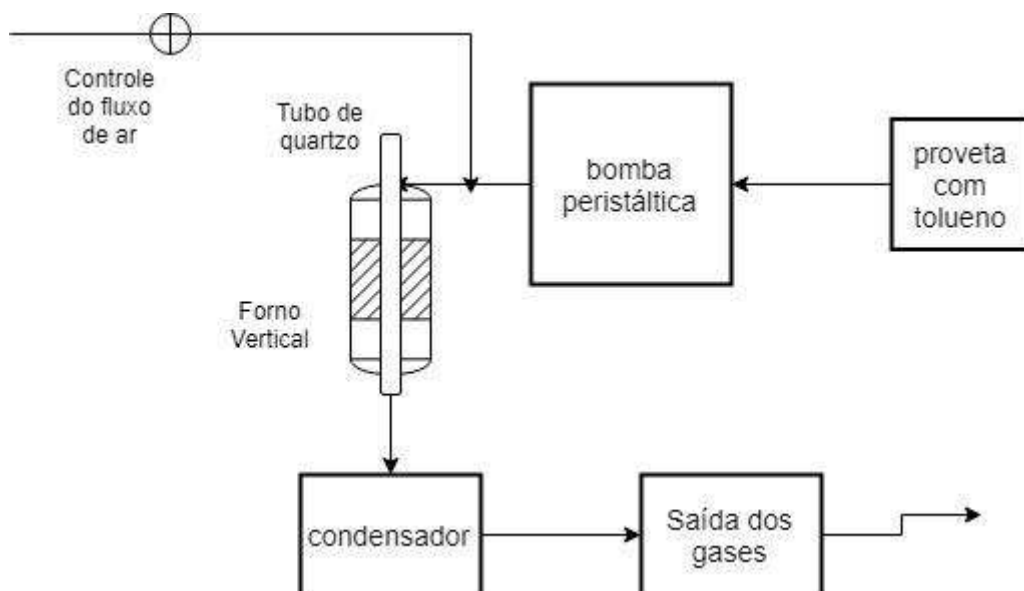
Realizaram-se os testes de atividade catalítica empregando uma unidade catalítica previamente montada<sup>(25)</sup>, sendo este constituído de um forno vertical, que contém um reator de quartzo, dentro do qual ocorre a vaporização do tolueno. A temperatura foi controlada por termopares e a pressão foi atmosférica.

No leito do reator de quartzo foram depositados cerca de 0,100g (100mg) de catalisador sob lã de vidro. O forno foi aquecido à uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  até a temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$  ou  $500^{\circ}\text{C}$ .

O tolueno foi aspirado para dentro do meio reacional via uma bomba peristáltica previamente calibrada para a velocidade desejada, de cerca de 10mL tolueno por hora. Ao chegar no reator o tolueno é vaporizado e é arrastado pelo fluxo de ar em direção ao leito catalítico.

Na saída do reator é posicionado um condensador no qual são recolhidos os subprodutos líquidos e/ou tolueno não reagido para análise em cromatografia.

A unidade catalítica está representada abaixo, na Figura 9.



**Figura 9.** Unidade catalítica para a oxidação do tolueno.

## **4.4 Caracterizações**

Aqui estão descritos as técnicas, aparelhos e especificações utilizadas nas diversas caracterizações utilizadas

### **4.4.1 Difração de raio-X (XRD)**

Foram realizadas análises da SBA-15 e M/SBA-15 empregando um difratômetro de raios-X PANanalytical, modelo X'Pert Pro, disponível no LDRX-UFSC, com fonte CuK $\alpha$ . Analisou-se as amostras em baixo ângulo na faixa de  $2\theta = 0,7^\circ$  a  $4^\circ$  graus, e em alto ângulo na faixa de  $2\theta = 15^\circ$  a  $90^\circ$  graus. As análises em baixo ângulo foram realizadas para verificar a formação da estrutura da SBA-15, e em alto ângulo para identificação de fases cristalinas dos óxidos impregnados.

### **4.4.2 Fisissorção de N<sub>2</sub>**

Realizou-se um pré-tratamento térmico a  $300^\circ\text{C}$  por 2h para remoção de possíveis moléculas adsorvidas no material. A SBA-15 e M/SBA-15 foram analisadas por fisissorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>), à 77K, utilizando o equipamento Quantachrome Instruments, modelo NOVA2200e, para determinação de área específica através do método BET e diâmetro de poros pelo método BJH.

### **4.4.3 Dessorção a temperatura programada (TPD)**

Foram realizadas análises de dessorção a temperatura programada de CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> utilizando o equipamento ChemBET-3000 TPR/TPD, com pré-tratamento térmico de  $300^\circ\text{C}$  por 2h. Para quantificação dos sítios ácidos e básicos presentes nos catalisadores, realizou-se a passagem do gás sonda de CO<sub>2</sub> por 40min ou de NH<sub>3</sub> por 5min, em seguida, passou-se gás hélio por 40min para a limpeza do tubo. Na determinação dos sítios ácidos, realizou-se a análise na faixa de temperatura de 25 até  $600^\circ\text{C}$  à uma taxa de  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ . Na determinação dos sítios básicos, realizou-se a análise empregando a mesma taxa de velocidade, na faixa de temperatura de 25 até  $800^\circ\text{C}$ .

### **4.4.4 Cromatografia gasosa com detector de chama (GC-FID)**

O condensado obtido na reação foi analisado no equipamento GC 14B Shimadzu equipado com coluna CB-P10, com as temperaturas de injeção de  $150^\circ\text{C}$ , coluna a  $290^\circ\text{C}$  e o detector a  $200^\circ\text{C}$ .

#### **4.4.5 Cromatografia gasosa com massas acoplado (GC-MS)**

Utilizou-se um cromatógrafo Agilent Technologies modelo 7820A equipado com detector de massas Agilent Technologies 5975 series MSD. Os parâmetros da análise foram: temperaturas de injeção de 150°C e coluna a 290°C.

#### **4.4.6 Fluorescência de raio-X (FRX)**

Análise realizada no espectrômetro de fluorescência de raios X da PANanalytical, modelo Axios Max, com tubos de raios X de Rh, para quantificar os óxidos presentes na CA e CCA em razão massa:massa.

### **5 Resultados e discussão**

#### **5.1 Caracterizações**

Aqui estão expostas as caracterizações realizadas dos materiais, iniciando com o suporte, seguindo para os catalisadores suportados e por fim os subprodutos da reação.

##### **5.1.1 Caracterizações da CA, CCA e SBA-15**

A SBA-15 foi sintetizada como descrito na metodologia, com a utilização da CCA como precursor de silício. Isso foi possível devido à quantidade de SiO<sub>2</sub> presente na casca de arroz, como pode ser observado na tabela 2.

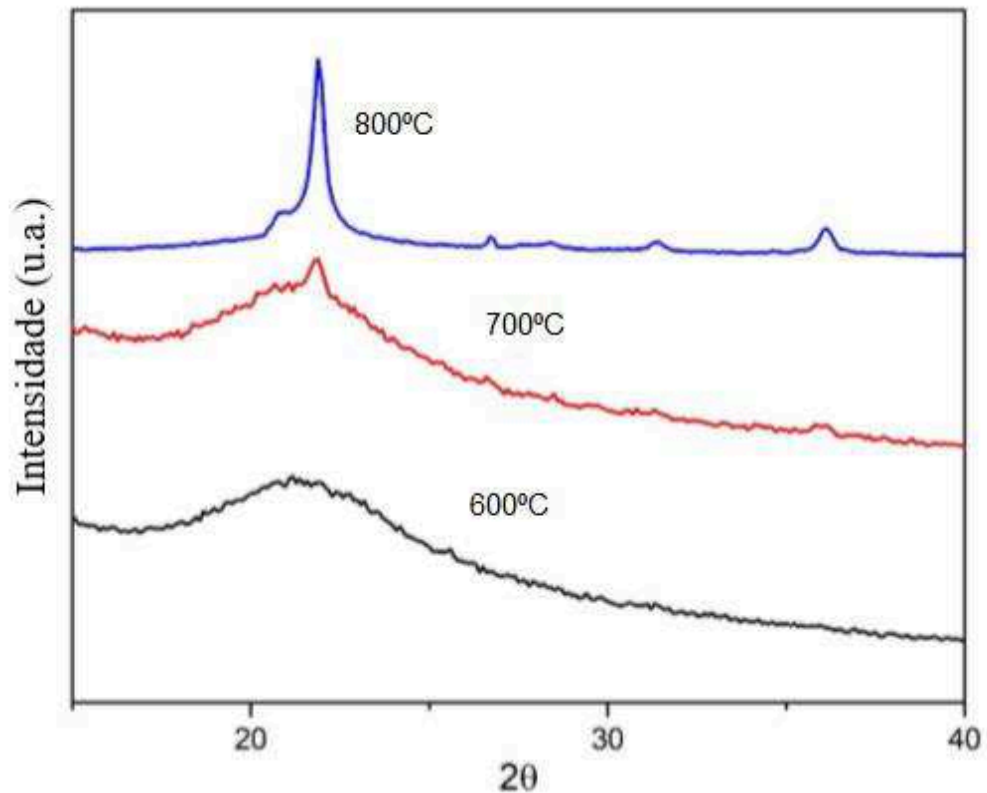
**Tabela 2.** Análise de fluorescência de raios-X da casca de arroz (CA) e cinza da casca de arroz (CCA)

Substâncias	CA (% em massa)	CCA calcinada a 600°C (% em massa)
SiO <sub>2</sub>	12,3	90,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,4	2,4
K <sub>2</sub> O	0,3	3,1
CaO	0,2	1,8
SO <sub>3</sub>	0,2	0,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0,1
MgO	<0,1	0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1	0,2
MnO	<0,1	0,2
NaO <sub>2</sub>	-	<0,1
ZnO	-	<0,1
P.F.*	86,37	1,15

\*P.F.= Perda ao fogo (1000°C por 2h)

Com a calcinação a 600°C da casca de arroz o material apresenta 90,0% de SiO<sub>2</sub>, sendo então um bom candidato para a substituição do silício comercial.

A temperatura de 600°C também é desejável pelo estado cristalino do SiO<sub>2</sub> obtido, característico pelo pico em  $2\theta \cong 22^\circ$ . No difratograma apresentado na figura 10 pode-se observar que com aumento de temperatura de calcinação houve também aumento da cristalinidade do SiO<sub>2</sub> presente, o que é indesejável, pois dificulta a lixiviação alcalina.



**Figura 10.** Difratograma da cinza da casca de arroz após calcinação de 600°C, 700°C e 800°C.

Após a síntese da SBA-15 caracterizou-se as suas propriedades texturais, através da análise de fisissorção de N<sub>2</sub>.

**Tabela 3.** Propriedades texturais do suporte.

	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de poro (nm)
SBA-15	339,817	0,395	5,68

Há na literatura diversos trabalhos gerando SBA-15 feitas de fonte de silício comercial com áreas de 600 a 1000 m<sup>2</sup>/g, e volumes de poro de 0,5 a 1,5 cm<sup>3</sup>/g.<sup>(16)</sup>

Utilizando a CCA, Bhagiyalakshmi *et al* sintetizaram uma SBA-15 com área específica de 712m<sup>2</sup>/g, 0,68cm<sup>3</sup>/g de volume de poros e 5,82nm diâmetro<sup>(11)</sup> ,

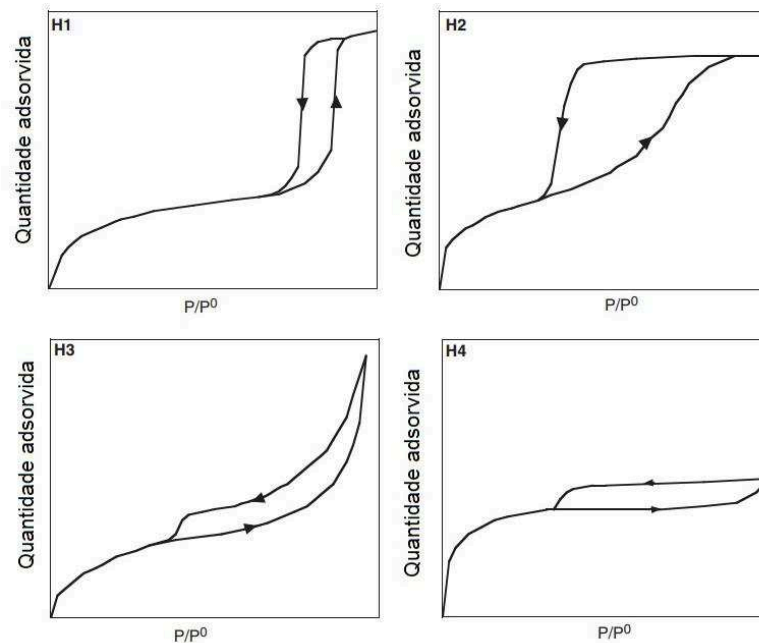


indicando que as propriedades texturais do material obtido ainda podem ser melhorados significativamente.

Com a fisissorção de  $N_2$  também são obtidas as isotermas de adsorção e dessorção, das quais podem ser obtidas informações sobre a morfologia dos poros.

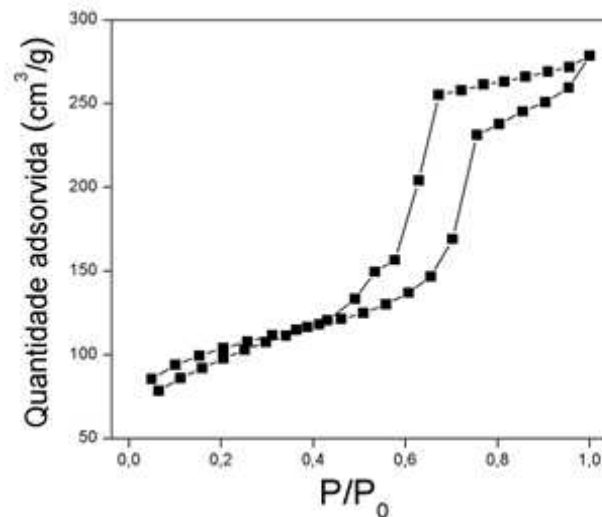
Materiais mesoporos (diâmetro de poro de 2 a 50nm) apresentam uma isoterma do tipo IV, na qual existe uma histerese. Essa histerese acontece devido a diferenças no processo de condensação e vaporização do  $N_2$  contido nos poros.

Existem quatro perfis de histereses, que podem ser observados na Figura 11, cada uma relacionada à uma determinada morfologia de poro. O perfil H1 denota poros cilíndricos abertos, em H2 os poros são cilíndricos abertos e fechados, para H3 os poros são cuneiformes ou em forma de placas e em H4 os poros possuem uma dimensão muito similar à molécula absorvida e não é possível determinar a sua morfologia.



**Figura 11.** Perfis de histerese, adaptados da literatura<sup>(34)</sup>.

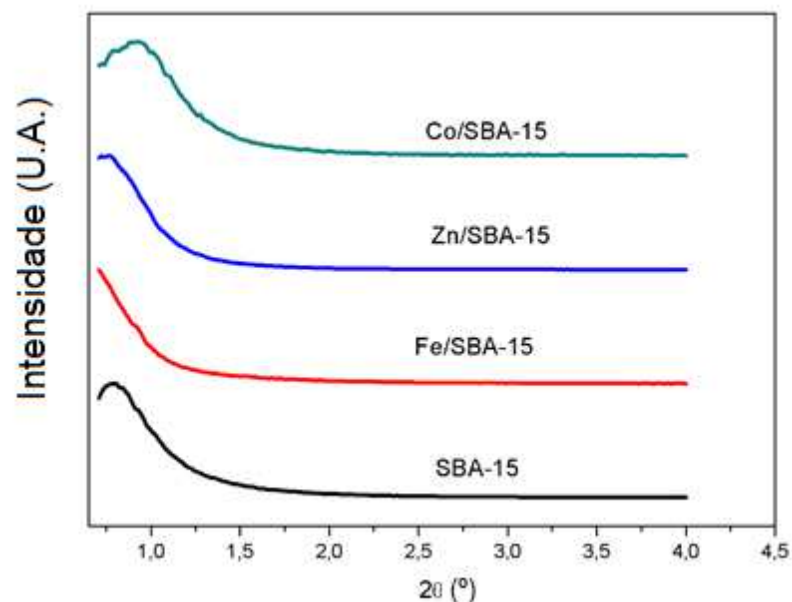
A curva de adsorção e dessorção de  $N_2$  da SBA-15, disposta na Figura 12, apresenta isoterma tipo IV, com histerese tipo H1, como visto na Figura 11.



**Figura 12.** Isotherma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> da SBA-15 sintetizada com precursor de Si CCA

### 5.1.2 Catalisadores suportados

Com a análise em baixo ângulo pode-se concluir a formação da estrutura hexagonal bidimensional da SBA-15, devido ao sinal característico em  $2\theta \approx 1,0^\circ$ , característico do plano (100)<sup>(7)</sup>.



**Figura 13.** Difratoograma de baixo ângulo da SBA-15 e M/SBA-15

Na Figura 13 é possível observar que após a adição do metal o sinal é menos definido, indicando que há diminuição do ordenamento do material.

As propriedades texturais obtidas pela fisissorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores estão apresentadas na tabela 4.

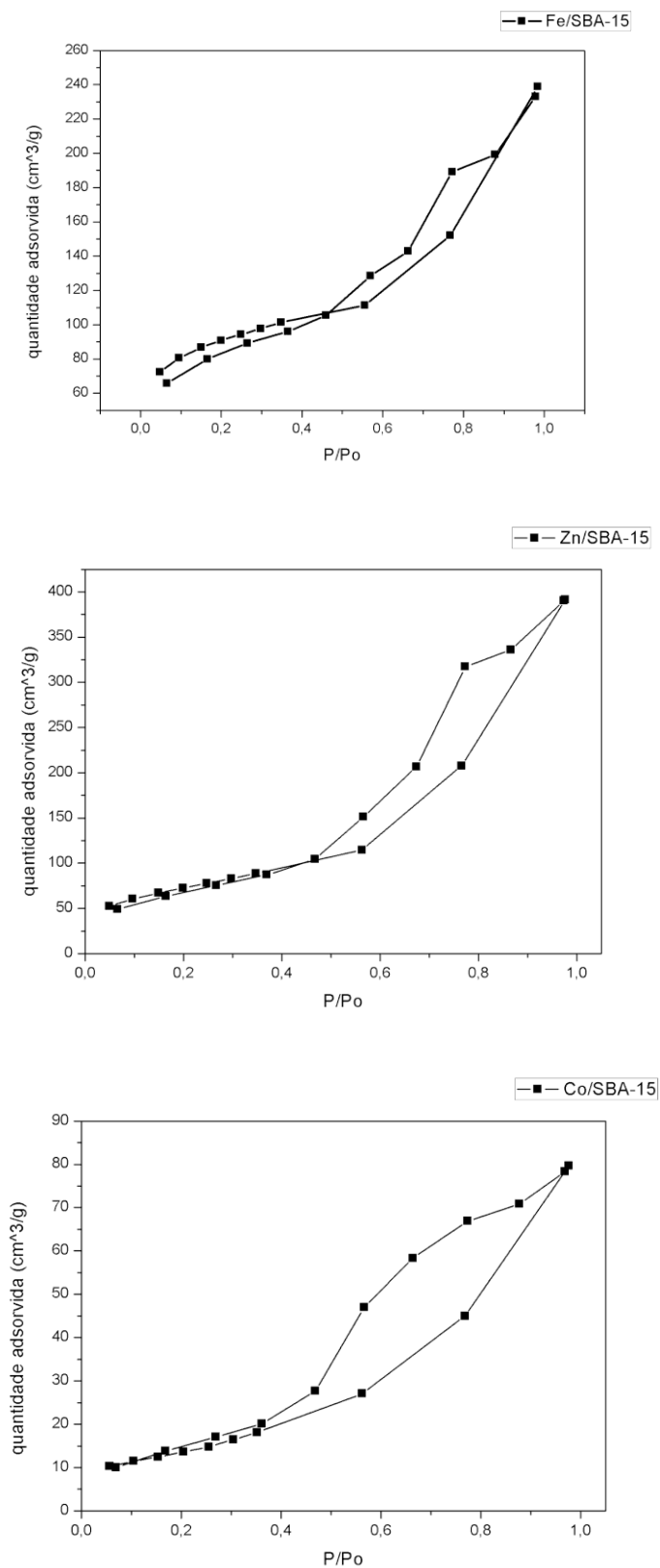
**Tabela 4.** Propriedades texturais dos catalisadores

Material	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)
SBA-15	339,817	5,78	0,395
Fe/SBA-15	301,213	4,90	0,369
Zn/SBA-15	261,826	9,26	0,606
Co/SBA-15	50,831	9,72	0,123

Como o esperado, com a adição do óxido metálico no suporte há uma diminuição da área específica. Para o Fe/SBA-15 e Zn/SBA-15 houve um pequeno decréscimo, denotando uma boa dispersão. Para o Co/SBA-15 houve perda de cerca de 80% da área, além de entupimento dos poros, visível pelo decréscimo do volume de poros. Isso indica que houve a formação de agregados dos óxidos de cobalto na boca do poro, bloqueando a sua entrada.

O aumento de diâmetro de poros do Co/SBA-15 e Zn/SBA-15 é anômalo, o comportamento esperado com a impregnação é um decréscimo<sup>(32)</sup>.

Na Figura 14 estão expostas as isotermas obtidas pela adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>.

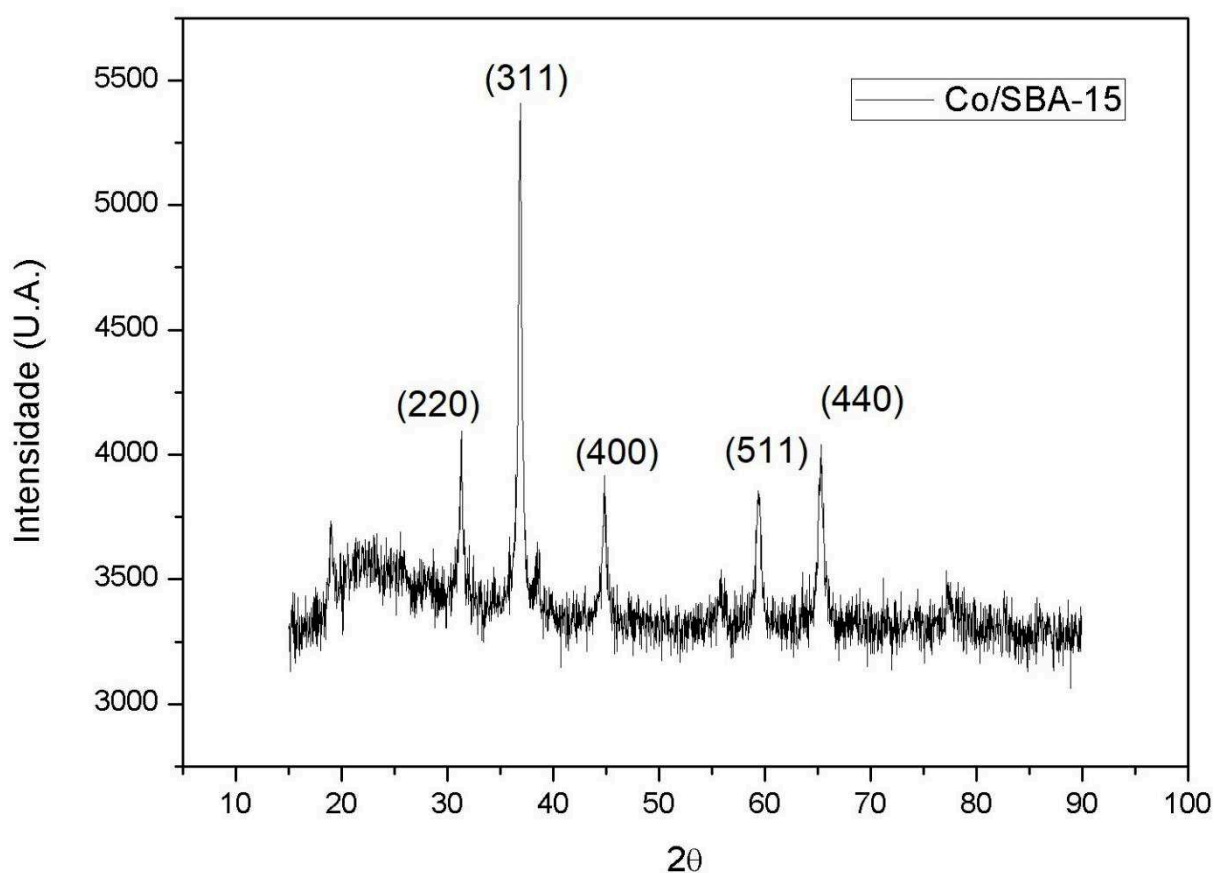


**Figura 14.** Isotermas de fisissorção de  $\text{N}_2$  do Fe, Zn e Co/SBA-15

As isotermas do Fe/SBA-15 e Zn/SBA-15 apresentam formato similar a SBA-15 não impregnada, com o formato tipo IV e histerese H1. O ramo de dessorção do Co/SBA-15 é diferente dos outros, relacionado ao bloqueio de poros observados.

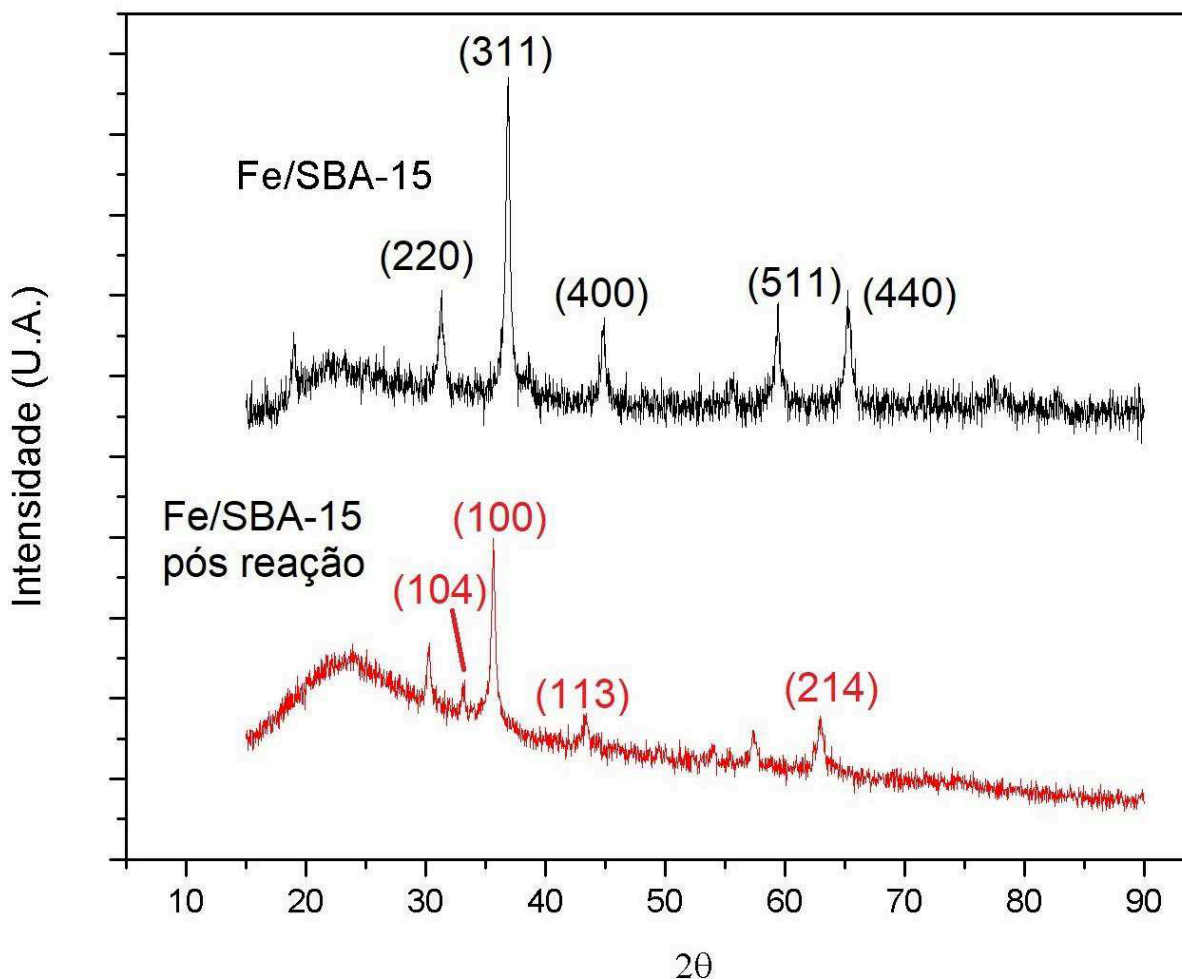
Na histerese do Co/SBA-15 observa-se que a curva de dessorção foi deslocada para pressões mais baixas, enquanto a curva de adsorção praticamente não é afetada, gerando uma histerese H2, indicativo da presença de mesoporos cilíndricos abertos e fechados. Esse bloqueio de poros com a adição de óxidos de cobalto também foi observado ocasionalmente em trabalhos da literatura<sup>(33)</sup>.

Os difratogramas dos catalisadores obtidos estão apresentados a seguir. Em todos é presente um pico alargado em cerca de  $2\theta = 22^\circ$ , característico do  $\text{SiO}_2$  amorfo do suporte. As comparações foram realizadas com informações obtidas do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), disponíveis na forma de anexo (I-IV).



**Figura 15.** Difratograma de alto ângulo do Co/SBA-15

O difratograma do Co/SBA-15, apresentando na Figura 15, apresenta picos pronunciados em cerca de  $2\Theta = 31^\circ, 37^\circ, 44^\circ, 59^\circ$  e  $65^\circ$ , condizentes com a estrutura cristalina do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , óxido de cobalto de valência mista, que pode também ser representando como  $\text{Co}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ .



**Figura 16.** Difrátograma de alto ângulo do Fe/SBA-15 pré e pós reação de oxidação catalítica do tolueno a  $500^\circ\text{C}$

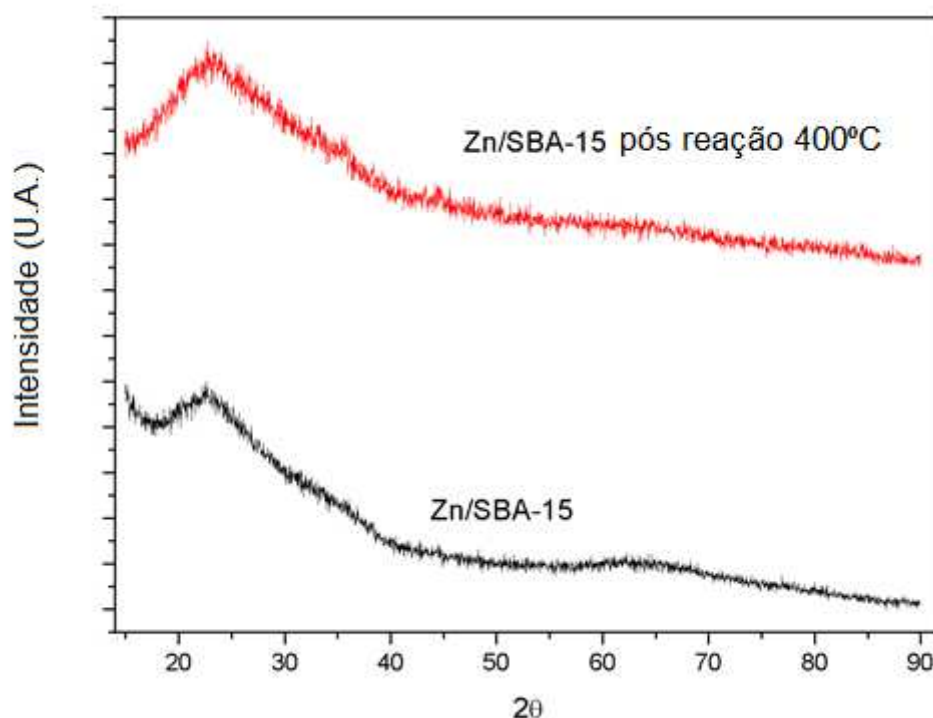
Pode-se observar na Figura 16, que o Fe/SBA-15 antes da reação os picos pronunciados estão em  $2\Theta = 31^\circ, 37^\circ, 44^\circ, 59^\circ$  e  $65^\circ$ , condizentes com a estrutura cristalina da magnetita:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Depois da reação os picos estão em  $2\Theta = 28^\circ, 31^\circ, 36^\circ, 42^\circ, 57^\circ$  e  $63^\circ$ . Apesar deste difratograma não ser tão conclusivo quanto o anterior, é possível supor que a

estrutura cristalina majoritária seja a da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), que apresenta picos similares em  $36^\circ$ ,  $42^\circ$ ,  $57^\circ$  e  $63^\circ$ .

Houve então uma troca de fase cristalina do óxido de ferro durante a reação. Apenas com esses dados não é possível determinar exatamente o que levou a mudança de fase, se há o uso dos oxigênios e se esse uso favorece a mudança, se foi um efeito da temperatura ou um efeito sinérgico entre ambos.

É importante ressaltar que embora a temperatura de reação seja nominalmente menor ou igual à da etapa de calcinação, reações exotérmicas podem levar a *hot-spots*, pontos de temperatura muito mais alta que o normal, no leito catalítico.



**Figura 17.** Difratograma de alto ângulo da Zn/SBA-15 pré e pós reação

No difratograma do Zn/SBA-15, disposto na Figura 17, não foi possível observar nenhum pico pronunciado, tanto pré quanto pós reação. Du *et al.* estudaram um catalisador com razão molar Si/Zn = 5, apresentando sinais de pequena intensidade relacionados ao ZnO em  $2\theta \approx 31^\circ$ ,  $34^\circ$  e  $36^\circ$ . Apesar da amostra sintetizada no trabalho conter uma maior quantidade de zinco (Si/Zn = 4), ela não apresentou o sinal característico do óxido.

Na literatura se encontram outras razões molares menores ( $\text{Si/Zn} = 10, 28$  e  $60$ ), que também apresentaram o mesmo comportamento de ausência.<sup>(32)</sup> Esses resultados da literatura indicam que apenas em altos teores ou baixa dispersão de ZnO na superfície da SBA-15 é possível a detecção pelo XRD. A ausência de sinal e pequeno decréscimo de área específica corroboram para a conclusão que houve boa dispersão do óxido na superfície.

Nas Tabelas 5 e 6 estão expostos os resultados das análises de dessorção a temperatura programada. Para a dessorção de  $\text{CO}_2$  os sítios básicos são classificados em  $25^\circ\text{C}$  até  $160^\circ\text{C}$  em sítios fracos,  $160^\circ$  a  $400^\circ\text{C}$  em sítios médios e acima de  $400^\circ\text{C}$  como sítios fortes <sup>(35)</sup>. Para a amônia, classifica-se sítios fracos aqueles que dessorvem abaixo de  $400^\circ\text{C}$  e como fortes aqueles que dessorvem acima desta temperatura <sup>(36)</sup>.

A basicidade decresce na ordem  $\text{Co/SBA-15} > \text{Zn/SBA-15}$ . Apesar do Zn/SBA-15 ser composto majoritariamente por sítios fortes, a adsorção total ainda é menor que o Co/SBA-15, que apresenta uma maior variação entre sítios médios e fortes.

**Tabela 5.** Resultados da análise de dessorção de  $\text{CO}_2$  por temperatura programada

Catalisador	Fraco	Médio	Forte	Total
	[ $\mu\text{mol/g}$ ]	[ $\mu\text{mol/g}$ ]	[ $\mu\text{mol/g}$ ]	[ $\mu\text{mol/g}$ ]
Co/SBA-15	8,473	109,022	119,269	236.764
Zn/SBA-15	27,717	19,169	83,573	130.459

A acidez decresce na ordem  $\text{Fe/SBA-15} > \text{Co/SBA-15} > \text{Zn/SBA-15}$ . O Fe/SBA-15 é composto majoritariamente de sítios ácidos fortes, enquanto o Co/SBA-15 possui majoritariamente sítios ácidos fracos e Zn/SBA-15 somente sítios fracos.



**Tabela 6.** Resultados da análise de dessorção de NH<sub>3</sub> por temperatura programada

Catalisador	Fraco	Forte	Total
	[μmol/g]	[μmol/g]	[μmol/g]
Fe/SBA-15	156,624	246,71	403,334
Co/SBA-15	216,799	81,184	297,983
Zn/SBA-15	122,326	0	122,326

Com o total de adsorção pode-se estimar a quantidade de sítios totais presentes na amostra. A quantidade sítios decresce na ordem Fe/SBA-15 > Co/SBA-15 > Zn/SBA-15, o que coincide com a conversão obtida nos testes catalíticos.

## 5.2 Teste catalíticos

Todos os testes catalíticos foram realizados com 0,100g de catalisador, fluxo de 20±0,5mL ar por minuto, com temperaturas de 400°C ou 500°C. A conversão foi calculada como descrito na Equação 2.

$$\text{Conversão (\%)} = \left(1 - \frac{V_{\text{condensado}}}{V_{\text{inserido}}}\right) * 100$$

### Equação 2. Cálculo de conversão do tolueno.

A oxidação catalítica total, como mostrado na Equação 1, página 11, leva à formação de gás carbônico e água, porém, é possível que ocorram oxidações parciais, levando a formação de subprodutos. Esse valor de conversão considera apenas a quantidade de tolueno convertido em outra espécie, sem levar em conta se foi produzido CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ou subprodutos.

Os resultados dos testes catalíticos estão dispostos na Tabela 7.

Para o catalisador de cobalto não houve alteração significativa com mudança de temperatura, é possível que o limitante para a reação foram as pobres propriedades texturais do material.

O zinco foi utilizado para testar a importância dos estados de oxidação variáveis do metal para a reação. As suas conversões foram similares às do Co/SBA-15, apesar da grande diferença nas propriedades texturais. Foram observados um precipitado presente no condensado, além da adsorção e/ou deposição de material carbonáceo ou orgânico sob o catalisador, mesmo que em escala muito menor do que quando a reação foi feita sem catalisador, é possível afirmar qualitativamente que o Zn/SBA-15 é desativado mais facilmente que os outros dois catalisadores.

**Tabela 7.** Resultados dos testes catalíticos.

Catalisador	Temperatura de reação (°C)	Conversão (%)
Co/SBA-15	500	56,0
Co/SBA-15	400	57,0
Fe/SBA-15	500	60,9
Fe/SBA-15	400	47,1
Zn/SBA-15* <sup>x</sup>	500	52,5* <sup>x</sup>
Zn/SBA-15* <sup>x</sup>	400	53,3* <sup>x</sup>
SBA-15 <sup>x</sup>	500	27,8 <sup>x</sup>

\*conteve precipitado no condensado    <sup>x</sup>deposição de cinzas sob o catalisador

O Fe/SBA-15 apresentou a maior porcentagem de conversão à 500°C, com um aumento de 13,8% em comparação com a reação realizada em 400°C, demonstrando uma grande dependência da temperatura, especialmente em comparação aos outros dois catalisadores. Pode-se supor que para a Fe/SBA-15 um aumento de temperatura facilita a dessorção dos produtos do sítio ativo, que como visto na análise de TPD, são majoritariamente sítios ácidos fortes.

Utilizando apenas o suporte houve conversão, porém foi observado a queima do tolueno sob o leito catalítico, com significativo depósito de cinzas, indicando que

não houve oxidação catalítica e sim uma decomposição térmica, confirmando que o suporte não é o suficiente para catalisar a reação.

### 5.2.1 Análises de cromatografia gasosa do condensado

Para a análise do condensado, por cromatógrafo a gás com detector de chama, foram preparados padrões de tolueno ( $t=1,830\text{min}$ ) e ácido benzoico ( $t=3,460\text{ min}$ ), substâncias consideradas com alta probabilidade de serem obtidas. Os dados obtidos pela cromatografia em GC-FID estão dispostos na Tabela 8.

**Tabela 8.** Dados obtidos da cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID)

Catalisador	T reação (°C)	Tempo retenção min (área)		
SBA-15	500	1,820 (98,76%)	2,497 (1,23%)	
Fe/SBA-15	500	1,882 (98,76%)	1,992 (0,46%)	2,508 (0,66%)
	400	1,895 (99,09%)	2,572 (0,91%)	
Zn/SBA-15	500	1,835 (98,83%)	2,522 (1,17%)	
	400	1,8024 (100%)		
Co/SBA-15	500	1,827 (98,85%)	1,993 (0,53%)	2,467 (0,6%)
	400	1,825 (98,68%)	2,52 (1,32%)	

Como esperado, para todas as reações o componente majoritário do condensado é o tolueno não reagido, com pico em cerca de 1,830min. Todas reações,

exceto a reação com Zn/SBA-15 a 400°C, apresentaram um pico em aproximadamente 2,500min.

Também foi observado um pico em 1,992min para o Fe/SBA-15 e Co/SBA-15 à 500°C. As áreas relativas indicam que o aumento de temperatura favorece a formação desse subproduto em detrimento do subproduto observado em 2,500min.

Apesar da reação com Zn/SBA-15 a 400°C indicar 100% de tolueno, o seu condensado apresentou um material precipitado. Esse precipitado se demonstrou praticamente insolúvel em clorofórmio ou água a temperatura ambiente. Com aquecimento da água foi possível dissolvê-lo e injetá-lo no cromatógrafo, porém, nenhum sinal no cromatograma foi observado, o que indica que ele não é nenhuma das outras substâncias previamente observadas via cromatografia.

Devido a impossibilidade de identificar os subprodutos pelo GC-FID, utilizou-se a análise de GC-MS, devido a sua maior sensibilidade, com intuito de elucidar a identidade dos subprodutos reacionais. Foi escolhido como representante o condensado obtido na reação do Fe/SBA-15 a 500°C para ser analisado. Os dados obtidos estão ilustrados na Tabela 9.

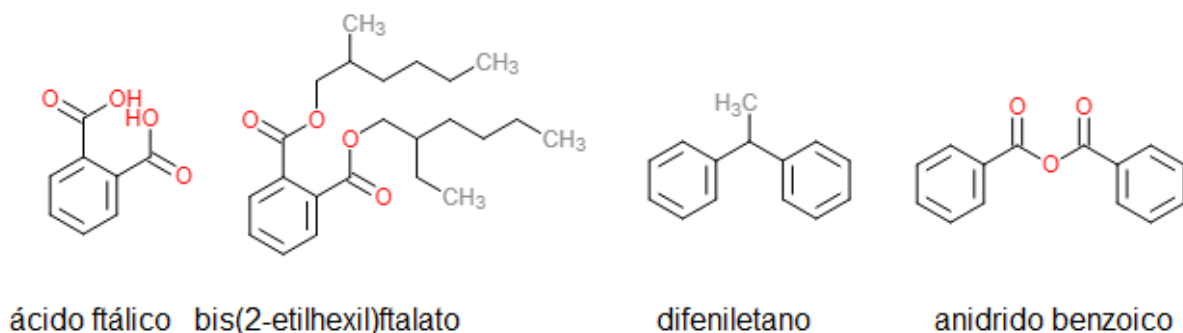
Foram observados também picos de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa ( $C_{24}H_{50}$  e  $C_{25}H_{52}$  entre outros), que totalizariam cerca de 17% da concentração total do condensado, porém estes não foram considerados no cálculo de área relativa, por serem considerados impurezas contidas no tolueno utilizado. A relativa abundância desses compostos traços do reagente demonstra o quão diminuto é a quantidade de subprodutos geradas. Obteve-se aproximadamente 20mg de precipitado na reação de Zn/SBA-15 a 400°C, *ca.* 0,8% da massa de tolueno consumida.

**Tabela 9.** Dados obtidos da cromatografia gasosa com espectrômetro de massas acoplado (GC-MS) para o condensado obtido da reação catalisada por Fe/SBA-15 a 500°C.

Tempo retenção (min)	Área total relativa (%)	Composto	Tempo retenção (min)	Área total relativa (%)	Composto
3.679	37,91	Ácido ftálico	6.737	2,65	Benzoato de etilhexila
4.137	2,28	Fenilbenzeno	6.922	2,11	Estilbeno
4.485	1,69	Difenilmetano	7.294	0,91	Fenantrenoquinona
5.215	9,94	Difeniletano	8.760	7,01	Anidrido benzóico
5.267	1,56	$\alpha$ -fenil-o-xileno	13.383	0,89	Desconhecido
5.342	1,84	3-metildifenil	13.989	28,92	Bis(2-etilhexil)ftalato
6.157	2,29	Benzofenona			

Os cromatogramas da análise de GC-MS estão disponíveis na forma de apêndice (I e II)

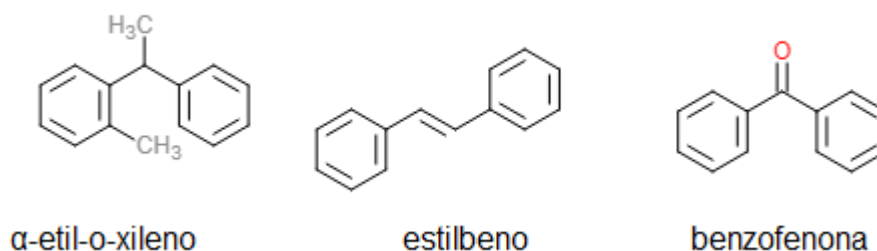
Dentre os subprodutos encontrados, os em maiores quantidades são: o ácido ftálico (37,91%), bis(2-etilhexil)ftalato (28,92%), difeniletano com (9,94%) e anidrido benzoico com (7,01%), estruturas representadas na Figura 18.



**Figura 18.** Estruturas dos principais sub-produtos.

Nota-se a ausência de picos de compostos provenientes apenas de oxidação, como aldeído benzoico e ácido benzoico, demonstrando que a reação passa por esses intermediários, ou estes sofrem condensação, como é caso do anidrido benzoico, ou são oxidados até o final, não restando sinal deles ao final da reação.

Os compostos  $\alpha$ -etil-o-xileno, estilbeno, e benzofenona, estruturas ilustradas na Figura 19, foram descritos por Andersson *et al.* como provenientes da rota de ataque 2, no qual após a oxidação da metila do tolueno ocorrem acoplamentos oxidativos.



**Figura 19.** Compostos derivados de acoplamentos oxidativos

## **6 Conclusão**

A cinza da casca de arroz provou ser um candidato promissor para a substituição da fonte de silício comercial na síntese da SBA-15, contribuindo para a diminuição da escassez de recursos e contribuindo para a diminuição dos impactos

ambientais devido ao descarte irregular de resíduos agroindustriais. As propriedades texturais demonstram elevado potencial para melhora em trabalhos futuros.

Todos catalisadores empregados demonstraram serem efetivos para a oxidação catalítica do tolueno. O catalisador Fe/SBA-15, que possui a maior área específica e número de sítios ativos, obteve a maior conversão a 500°C. O Co/SBA-15, apesar das propriedades texturais inferiores comparada às outras amostras, promoveu a maior conversão do tolueno a 400°C. O catalisador Zn/SBA-15 obteve conversões similares às do Co/SBA-15, porém, com deposição sob o catalisador, indicando a necessidade de reativação do catalisador.

## **7 Referências**

- 1 - SINGLA, V. *et al.* Comparison of BTX profiles and their mutagenicity assessment at two sites of Agra, India. **The Scientific World Journal**, v. 2012, 2012.
- 2 - ATKINSON, R.; AREY, J. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 3, p. 4605–4638, 2003.
- 3 - GERVASINI, A.; VEZZOLI, G. C.; RAGAINI, V. VOC removal by synergic effect of combustion catalyst and ozone. **Catalysis Today**, v. 29, n. 1–4, p. 449–455, 1996.
- 4 – KHAN, F. I.; GHOSHAL, A. K. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air **Journal of Loss Prevention in the Process Industries** v.13 , p.527–545 2000
- 5 --EVERAERT, K.; BAEYENS, J. Catalytic combustion of volatile organic compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, n. 1–3, p. 113–139, 2004.
- 6 - BECK, J. S. *et al.* A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992.
- 7 - ZHAO, D. *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 1998.
- 8 - BERNARD, S.; MIELE, P. Polymer-derived ordered mesoporous silicon-boron-carbon-nitrogen (Si/B/C/N) ceramics. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 4, n. 2, p. 113–122, 2013.
- 9 KINJOKUN, A. I.; OJUMU, T. V.; OGUNFOWOKAN, A. O. Biomass, Abundant Resources for Synthesis of Mesoporous Silica Material. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2016.
- 10 - NORSURAYA, S.; FAZLENA, H.; NORHASYIMI, R. Sugarcane Bagasse as a Renewable Source of Silica to Synthesize Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15). **Procedia Engineering**, v. 148, p. 839–846, 2016.
- 11 - BHAGIYALAKSHMI, M. *et al.* Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO<sub>2</sub>adsorption through TREN/TEPA grafting. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 928–938, 2010.
- 12 -- CONAB, Acompanhamento da safra de brasileira de grãos: nono levantamento Junho, safra de 2017/2018 disponível em <[conab.gov.br](http://conab.gov.br)>, acesso 19 de Junho de 2018
- 13 - HABEEB, G. A.; MAHMUD, H. BIN. Study on properties of rice husk ash and its use as cement replacement material. **Materials Research**, v. 13, n. 2, p. 185–190, 2010.

- 14 - KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 73, n. 3, p. 257–262, 2000.
- 15 - BURWELL, R. L. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units- Appendix II Heterogeneous Catalysis. **Advances in Catalysis**, v. 26, n. C, p. 351–392, 1977.
- 16 - RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. A review: Mesoporous Santa Barbara amorphous-15, types, synthesis and its applications towards biorefinery production. **American Journal of Applied Sciences**, v. 7, n. 12, p. 1579–1586, 2010.
- 17 - SONG, S. W.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. Functionalized SBA-15 materials as carriers for controlled drug delivery: Influence of surface properties on matrix-drug interactions. **Langmuir**, v. 21, n. 21, p. 9568–9575, 2005.
- 18 - BHAGIYALAKSHMI, M. *et al.* Synthesis of chloropropylamine grafted mesoporous MCM-41, MCM-48 and SBA-15 from rice husk ash: Their application to CO<sub>2</sub> chemisorption. **Journal of Porous Materials**, v. 17, n. 4, p. 475–484, 2010.
- 19 - SAYARI, A.; YANG, Y. SBA-15 templated mesoporous carbon: New insights into the SBA-15 pore structure. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 24, p. 6108–6113, 2005.
- 20 - KATHIRASER, Y.; ASHOK, J.; KAWI, S. Synthesis and evaluation of highly dispersed SBA-15 supported Ni-Fe bimetallic catalysts for steam reforming of biomass derived tar reaction. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 12, p. 4327–4336, 2016.
- 21 - KARTHIKEYAN, S. *et al.* Cu and Fe oxides dispersed on SBA-15: A Fenton type bimetallic catalyst for N,N-diethyl-p-phenyl diamine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 199, p. 323–330, 2016.
- 22 - LAIDLER, K. J. A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics. **Pure Appl. Chem.**, v. 68, n. 1, p. 149–192, 1996.
- 23 - HABER, J.; BLOCK, J. H.; DELMON, B. Manual of methods and procedures for catalyst characterization (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 8–9, p. 1257–1306, 1995.
- 24 - LI, E.; RUDOLPH, V. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel over MgO-Functionalized Mesoporous Catalysts **Energy Fuels**, 22 (1), p. 145–149 2008
- 25 - BALZER, R. Síntese E Caracterização De Catalisadores Óxidos Metálicos Para Oxidação Catalítica Total De Btx (Benzeno, Tolueno E Orto-Xileno) E Transformação Química De Monoterpenos 2014 (Doutorado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC 2014, disponível em <<https://repositorio.ufsc.br/>>
- 26 - SCIRÈ, S. *et al.* Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, n. 1, p. 43–49, 2003.
- 27 - TODOROVA, S. *et al.* Mechanism of complete n-hexane oxidation on silica supported cobalt and manganese catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 413–414, p. 43–51, 2012.
- 28 - DOORNKAMP, C.; PONEC, V. The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 162, n. 1–2, p. 19–32, 2000.
- 29 - ANDERSSON, S. L. T. Reaction networks in the catalytic vapor-phase oxidation of toluene and xylenes. **Journal of Catalysis**, v. 98, n. 1, p. 138–149, 1986.
- 30 - GE, H. *et al.* Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor. **Catalysis Today**, v. 110, n. 1–2, p. 171–178, 2005.
- 31 - SUN, Y. *et al.* Highly dispersed iron oxide nanoclusters supported on ordered mesoporous SBA-15: A very active catalyst for Friedel-Crafts alkylations. **Applied Catalysis A: General**, v. 300, n. 1, p. 1–7, 2006.
- 32 - DU, J. *et al.* Catalytic dehydrogenation and cracking of industrial dipentene over M/SBA-15 (M =



Al, Zn) catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 296, n. 2, p. 186–193, 2005.

33 - KHODAKOV, A. Y. *et al.* Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering and mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, n. 1–3, p. 29–39, 2005.

34 - SING, K. S. W.; WILLIAMS, R. T. Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. **Adsorption Science & Technology**, v. 22, n. 10, p. 773–782, 2004.

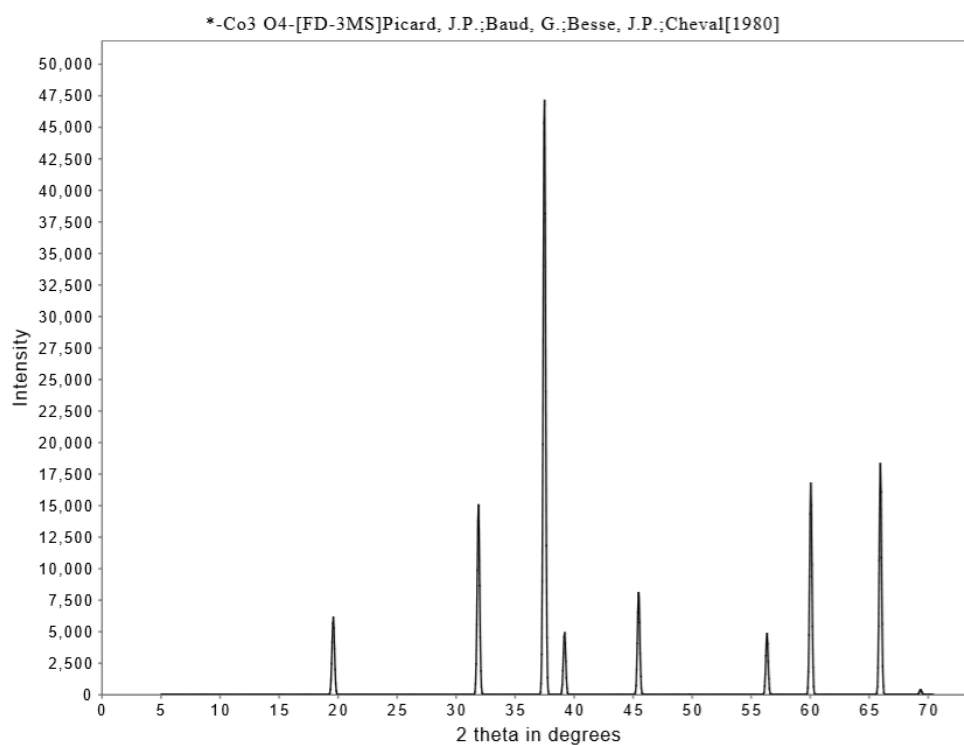
35 - VERZIU, M. *et al.* Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts. **Green Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 373–381, 2008.

36 - LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH<sub>3</sub>-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, n. 2–3, p. 293–301, 2001.

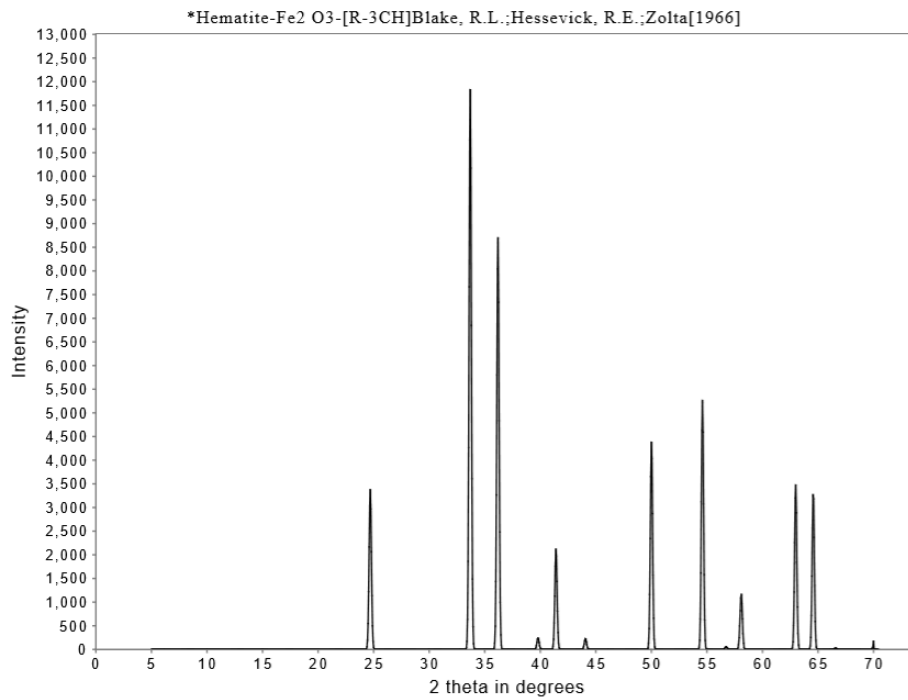
## **8 Anexos**

Os padrões cristalográficos foram obtidos do Inorganic Crystal Structure Database – ICSD.

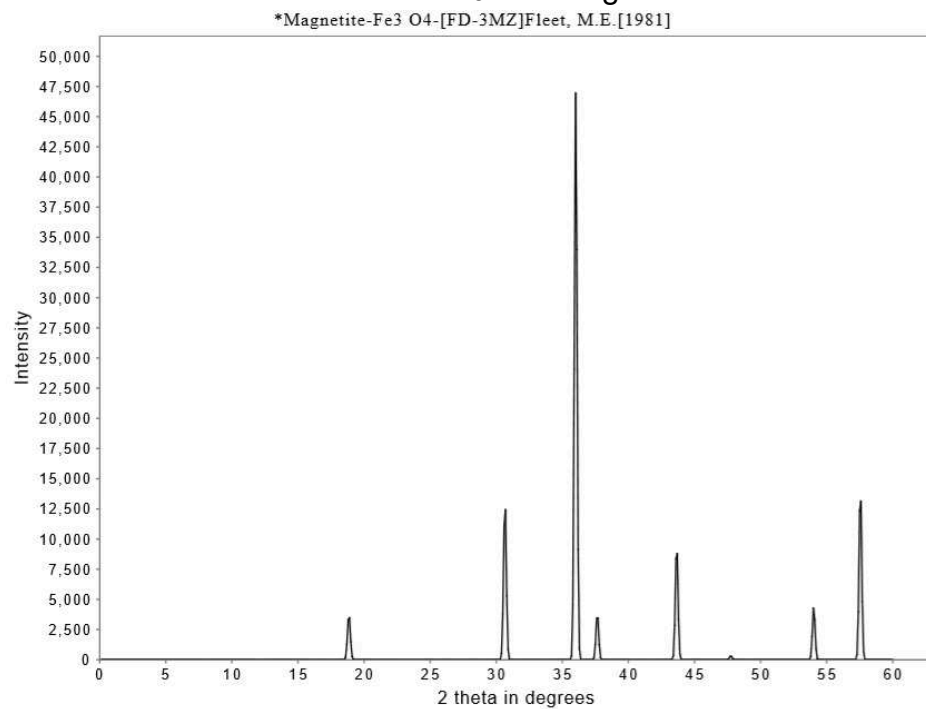
### **Anexo I - Padrão de XRD do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**



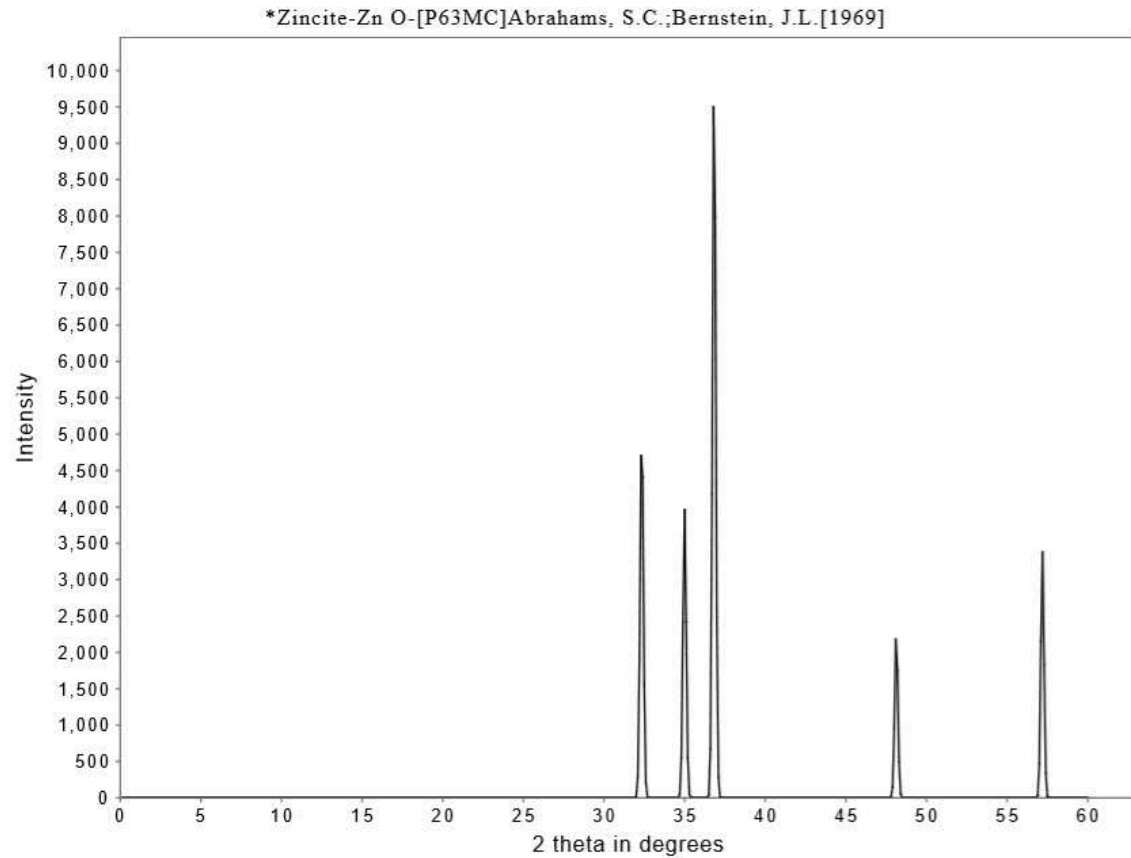
## Anexo II - Padrão de XRD do $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – Hematita



## Anexo II – Padrão de XRD do $\text{Fe}_3\text{O}_4$ – Magnetita

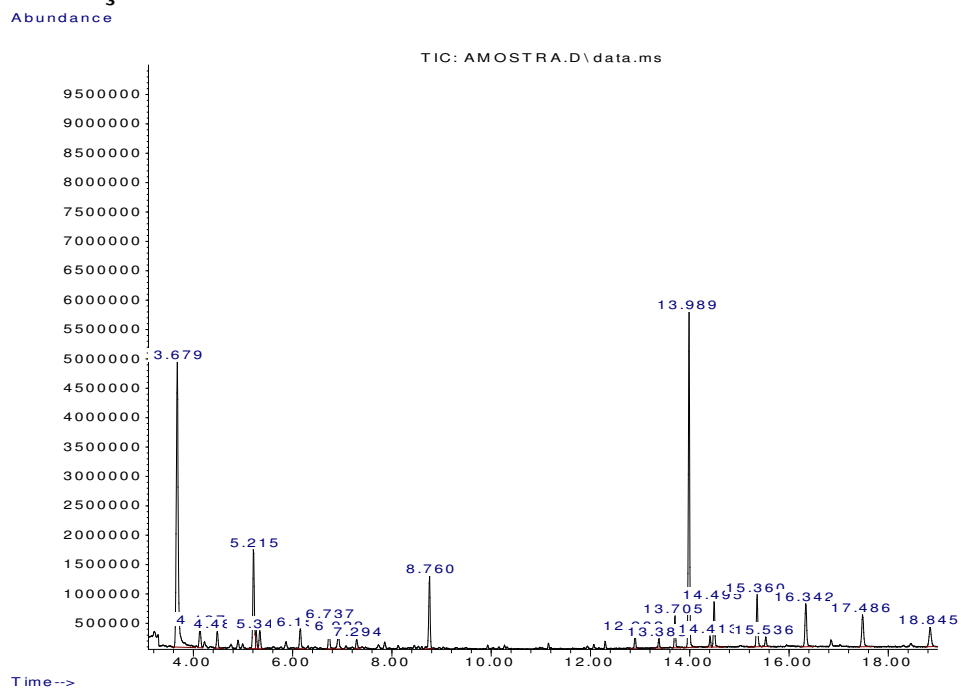


## Anexo IV. Padrão de XRD do ZnO - Wurtzita



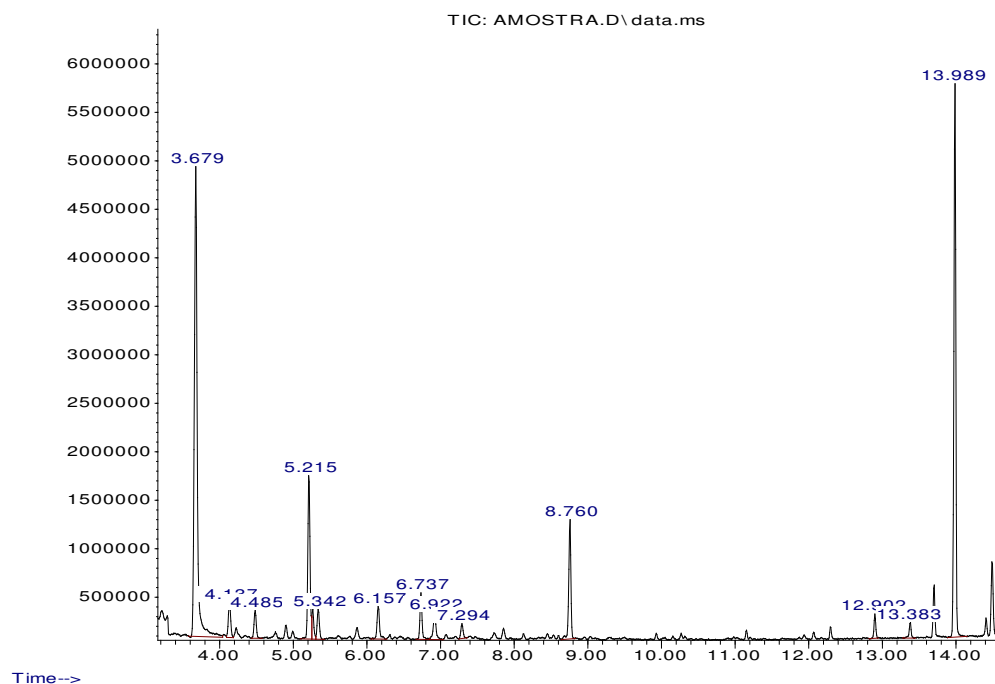
## 9. Apêndices

### Apêndice I – Cromatograma completo do condensado da reação Fe/SBA-15 na reação a 500°C



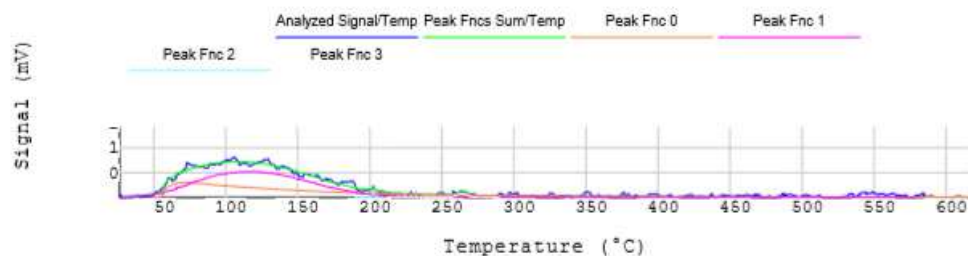
**Apêndice II** - Cromatograma do condensado da reação Fe/SBA-15 na reação a 500°C desconsiderando impurezas provenientes do tolueno.

Abundance

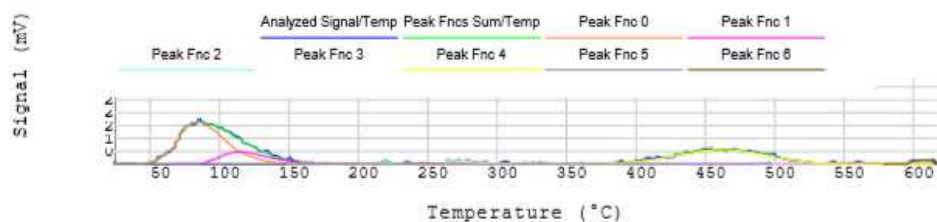


## Apêndice III – Gráficos de dessorção a temperatura programada (TPD)

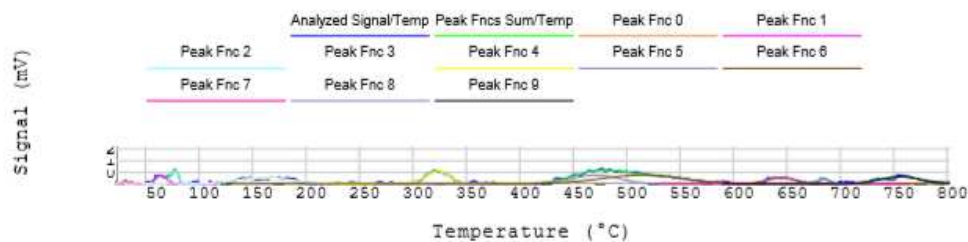
TPD NH<sub>3</sub> Zn/SBA-15



TPD NH<sub>3</sub> Fe/SBA-15



TPD CO<sub>2</sub> Co/SBA-15



TPD NH<sub>3</sub> Co/SBA-15

